Jahrgang V
1927

Heft 10/12
Seite 137—192

MIKROCHEMIE

Zeitschrift
für das Gesamtgebiet der Mikrochemie und Mikrophysik

Eigentümer und Herausgeber:
Ing. J. Hellmann und **Privatdozent Dr. Rob. Strebinger.**

Redaktion: **Priv.-Doz. Dr. Rob. Strebinger**, Wien, IV. Postamt 126, Postfach.
Nachdruck sämtlicher Artikel nur mit Bewilligung der Redaktion gestattet.

Alle Bestellungen und Reklamationen von Heften ausschließlich beim Verlag W. Müller, Wien, VII. Stiftgasse 21, bzw. bei Ihrer Bezugsbuchhandlung.

Unter Mitwirkung von:

Professor H. AMBRONN (Jena), Professor J. C. BOCK (Milwaukee, U. S. A.), Professor E. M. CHAMOT (Ithaca, U. S. A.), Professor H. CRANNER † (Aas, Norwegen), Dr. O. DAFERT (Wien), Professor G. DENIGÈS (Bordeaux), Professor A. ECKERT (Tetschen-Liebwert), Professor F. EHRENHAFT (Wien), Professor F. EMICH (Graz), Dozent Dr. F. FEIGL (Wien), Professor E. FREUND (Wien), Professor R. GRENGG (Wien), Professor W. HABERFELD (Sao Paolo, Brasilien), Dr. K. HOROVITZ (Torronto), Professor H. KASERER (Wien), Dr. J. KISSER (Wien), Professor G. KLEIN (Wien), Professor Dr. P. D. C. KLEY (Delft, Holland), Professor L. KOFLER (Innsbruck), Dr. J. M. KOLTHOFF (Utrecht, Holland), Professor H. LIEB (Graz), Dr. G. LUNDE (Oslo, Norge), Professor R. MARESCH (Wien), Dozent A. MAYRHOFER (Wien), Professor H. MOLISCH (Wien), Professor L. MOSER (Wien), Professor F. PANETH (Berlin), Professor J. K. PARNAS (Lemberg), Professor V. PATZELT (Wien), Professor W. PAULI (Wien), Dozent Dr. H. PETTERSSON (Göteborg, Schweden), Professor E. PHILIPPI (Graz), Professor P. E. PICK (Wien), Professor F. PREGL (Graz), Professor E. PRIBRAM (Wien), Professor E. H. RIESENFELD (Berlin), Professor O. RICHTER (Brünn), Professor L. ROSENTHALER (Bern), Dozent P. SAXL (Wien), Professor H. SIEDENTOPF (Jena), Professor R. WASICKY (Wien), Professor F. ZARIBNICKY (Wien), Professor R. ZSIGMONDY (Göttingen).

Inhalt:

Originalabhandlungen

	Seite
E. Burkser und S. Rublof: Zur Frage über den mikrochemischen Nachweis des Rubidiums	137
C. Griebel und F. Weiß: Ueber den mikrochemischen Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone	146
Ernst Tschopp: Eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten und Organen	161
R. Strebinger und W. Zins: Eine neue Mikro-Wismutbestimmung auf gewichtsanalytischem und maßanalytischem Wege	166

Mit 26 Abbildungen.

Die Zeitschrift erscheint 1—2mal im Vierteljahre, im Umfange von mindestens 12 Heften
Abonnementspreis für Jahrgang 1927, vollständig: Mk. 16.—. Einzelpreis des Heftes Mk. 1.50

Verlag und Administration W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.

Originalabhandlungen.

Zur Frage über den mikrochemischen Nachweis des Rubidiums.

Von E. Burkser und S. Rublof.

(Laboratorium der anorganischen Chemie des Technikums für angewandte Chemie, Odessa, U. S. S. R.)

In Verbindung mit unseren Arbeiten dem Studium der Rb-Verbreitung in der Natur gewidmet, mußten wir die allerempfindlichsten Methoden seiner qualitativen Bestimmung in einem Gemisch mit Kalium feststellen, da diese beiden Elemente meistens zusammen gleichzeitig von den übrigen Elementen geschieden werden.

Die qualitative Bestimmung muß ebenfalls, je nach den Befunden der Grenzbestimmung der Reaktionsempfindlichkeit, zur ungefähren Schätzung seines quantitativen Gehaltes dienen, wenn letzterer so gering ist, daß er keiner genauen quantitativen Berechnung unterworfen werden kann.

Die ausführlichsten Arbeiten über die qualitative mikrochemische Bestimmung des Rb und Cs erschienen im letzten Jahrzehnt. Wir halten es für nötig zu bemerken, daß wir leider nicht die Möglichkeit hatten, die ganze notwendige Literatur über die Frage der Rb-Bestimmung von 1914 bis 1920 zu erhalten und durchzusehen. Im Jahre 1920 veröffentlichte E. Bayer[1] eine Untersuchung der Beschreibung einer neuen Verbindung Rb, Cl mit $AuCl_3$ und AgCl und deren Verwendung bei mikrochemischer Bestimmung von Rb, Ag und Au gewidmet.

Um die genannte Verbindung, deren Zusammensetzung sich der Formel $2\,AgCl \cdot 3\,AuCl_3 \cdot 6\,RbCl$ näher zu erhalten, löste der Verfasser 0,4 g Gold in Königswasser, dampfte die Lösung ein und löste den Rückstand wiederum in 20 ccm Wasser; zur $AuCl_3$-Lösung wurden 3 g RbCl hinzugefügt und 0,5 g AgCl. Die Mischung wurde warm gehalten. Die gefällten Kristalle wurden abgesaugt und mit einer starken RbCl-Lösung gewaschen. Das Ergebnis war 80%. Die Kristalle hatten rote Farbe und zersetzten sich langsam unter dem Einfluß von Salzsäure, schneller durch Wasser, und er-

[1] Monatshefte für Chemie 41, 223, 1920.

trugen ein Erhitzen bis 130°. Die Umkristallisierung gelang aus einer salzsauren RbCl-Lösung.

Analoge Versuche mit CsCl führten zur Bildung einer der Zusammensetzung nach vollständig gleichartigen Verbindung, jedoch bedeutend dunklerer Farbe.

Zahlreiche Analysen der erhaltenen Substanzen unbeständiger Zusammensetzung, waren die Ursache zur Feststellung folgender allgemeinen Formel: $M^I_3\ Ag_x\ Au_{2-x/3}\ Cl_6$, wo $0 < x < 6$.

Um die mikrochemische Bestimmung des Rubidiums auszuführen, empfiehlt der Verfasser folgendes:

Zu einem kleinen Tropfen der zu untersuchenden Lösung in einer dünnen Schicht unter dem Objektiv wird eine Lösung AgCl in starker Salzsäure (welche 0,5% Ag enthält) hinzugefügt, dann $AuCl_3$ (Gehalt an Au 2%) 0,1 γ Rb genügen, um die Bildung charakteristischer blutroter Kristalle in Form von Nadeln und Prismen, welche sich bei größeren Rb-Mengen in Kreuze vereinigen, hervorzurufen. Bei 100mal größeren K-Mengen und 50mal größeren Na-Mengen, als Rb, kann man die Anwesenheit des letzteren feststellen. Die Anwesenheit von NH_4 stört, da es ganz gleichartige Kristalle bildet. Die Gegenwart von Cs ruft unter analogen Bedingungen die Bildung wurmartiger schwarzer Kristalle hervor, welche sich zu sechs strahligen Sternen vereinigen können. In Abwesenheit von Rb kann man 0,1 γ Cs bestimmen, sogar in Gegenwart von 200 mal K und 50 mal Na größeren Mengen. Wenn Rb neben Cs vorherrscht, so bilden sich anfangs für Cs charakteristische Kristalle, und später erst für Rb. Der Verfasser empfiehlt, einen Tropfen der Mischung von AgCl und $AuCl_3$-Lösungen mit einem Tropfen von einer Rb und Cs enthaltenden Lösung durch Diffusion langsam sich mischen zu lassen. Auf solche Weise gelang es dem Verfasser, 1 T. Cs auf 100 T. Rb, und 1 T. Rb auf 10 T. Cs zu finden.

Zur Deutlichkeit der Reaktion ist es gut, die K-Menge in der Lösung zu vergrößern.

Die Befunde von E. Bayer untersuchend, verweilt F. Emich[2] bei der Frage über die Vertretung des Silbers durch Gold und kritisiert die Möglichkeit einer Bildung bestimmter chemischer Verbindungen. Er gibt eher die Möglichkeit eines Mitreißens der einen Salze durch andere zu, wobei er unter anderem

[2] Monatshefte für Chemie, 1920, 41, 243.

bemerkt, daß die Verbindungen RbCl . 2 AgCl und 3 RbCl . 2 $AuCl_3$ bisher noch nicht ausgeschieden sind.

In der nächsten Arbeit weist E. Bayer[3] darauf hin, daß die Empfindlichkeit der mikrochemischen Reaktion auf Rb, Cs, Au und Ag bis 0,1 γ erreicht. Freie Salzsäure, Salpetersäure, Cu, Pb stören die Reaktion nicht, Hg- und Bi-Salze vermindern die Empfindlichkeit. Die Anwesenheit von NH_4 ruft dem Rb ähnliche Kristalle hervor.

E. Suschnig[4] hat die Darstellungsmethode analoger Rb-, Ag-, Au- und Br-Verbindungen beschrieben.

Bei Mischung einer Rb-Bromidlösung mit einer AgBr-Lösung in Bromwasserstoffsäure und mit einer $AuBr_3$-Lösung erhält man schwarze Nadeln bis zu 1 mm Länge. Wasser zersetzt die erhaltene Verbindung unter Ausscheidung von AgBr. Die getrocknete reine Substanz ist luftbeständig und bleibt bis 200° C unverändert, zersetzt sich sichtlich bei 280°.

Das Studium der Zusammensetzung der erhaltenen Verbindung bewog den Verfasser, seine folgende Formel festzustellen: $Rb_3AgxAu_2-x/3Br_9$, das heißt ganz der Cl-Verbindung analog, wo Au und Ag einander vertreten.

Zur Ermittelung des Rubidiums (Rb) muß man einen Tropfen der zu untersuchenden Lösung auf ein Uhrglas bringen, zu ihm einen Tropfen der Lösungen $AuBr_3$ und AgBr in HBr geben. Charakteristische Kristalle erscheinen, je nach der Rb-Menge, entweder gleich oder nach einiger Zeit. Ein Ueberschuß der Reagenzien ist schädlich. Die Cäsiumverbindung entsteht früher als diejenige des Rb. Die Anwesenheit der K-, Na-, Li-, Mg-, Ca-, Ba-, Sr-Ione sowie As-Verbindungen stören die Reaktion nicht. Die Gegenwart von Sb, Sn, Pt, Ir, Ru, Rh stört, trotz der Bildung anderer kristallinischer Verbindungen, nicht in dem Maße, als daß man die kristallinischen Rb- und Cs-Verbindungen nicht bemerken könnte. Ca, Sr und Ba scheiden nur in sehr starken Lösungen Kristalle aus.

Nach den Befunden unserer Versuche ist die Empfindlichkeitsgrenze der beschriebenen Reaktionen für reine Lösungen der Rb-Salze — 0,05 γ Rb.

Nach Mitteilung der vorliegenden Arbeit in der Chemischen Sektion der Odessaer Naturforschergesellschaft, erschienen im

[3] Berichte d. D. Chem. Ges. 1922, 55, 2191.
[4] Monatshefte für Chemie 1921, 42, 399.

Chemischen Zentralblatt (1926, Bd. 1, 2, 557), Referate über neue, uns unbekannte Arbeiten, dieselbe Frage betreffend.

Wells[5] schreibt der Rb- und Cs-Chlorverbindung die Formel $Cs_2 Ag Au Cl_6$ und $Rb_6 Ag Au_3 Cl_{17}$ zu und weist auf die Unmöglichkeit, Silber durch Gold zu vertreten, hin.

In diesen Verbindungen sind Rb und Cs nicht geneigt, einander zu vertreten.

Vogel[6] hat bewiesen, daß bei einmaliger Fällung der RbCl- und CsCl-Lösung durch eine Mischung der Ag- und Au-Chloride man eine Cäsiumverbindung erhält, welche spektroskopisch Rb-frei ist.

Die weiteren Arbeiten beschäftigen sich mit dem Studium der Vertretung des Silberhalogenid durch einwertiges Kupferhalogenid.

☆

Bei den Versuchen mit Aschen einiger Pflanzen wurde, trotz der bedeutenden Empfindlichkeit der obenangeführten Reaktionen und bei vorhergehender Arbeit der Rb-Konzentration, letzteres nicht gefunden, obgleich bis zu 100 g Asche zur Untersuchung genommen wurden.

Auf der Suche nach einer Untersuchungsmethode von noch größerer Empfindlichkeit wählten wir die Bildung einer der vorstehenden analogen Jodverbindung des Rb und Ag, Au. Um solche zu erhalten, mußten wir zuerst eine Goldlösung zubereiten. Letztere erhielten wir aus Feilspänen von chemisch reinem Gold und Jod, gelöst in starker Jodwasserstoffsäure (1,5). Als Katalisator diente Aether. Der Verlauf der Reaktion dauerte einige Tage, unter Schütteln des Gefäßes mit eingeschliffenem Pfropfen, das Gefäß befand sich untertags in einer Temperatur von etwa 30°. Nach einer Woche wurde die Lösung geprüft und der Gehalt an Gold bestimmt — 4,5% auf eine Volum-Einheit. Jodsilber, welches durch Fällung erhalten ist, wurde nach dem Waschen in Jodwasserstoffsäure gelöst und eine Konzentration von 14,3% Silbergehalt in einer Volum-Einheit berechnet.

Bei Vermischung von Tropfen dieser Lösungen mit einem Tropfen einer RbJ-Lösung von sehr schwacher Konzentration fallen sofort sechskantige schwarze Kristalle aus.

Zum Studium der sich bildenden Verbindung nahmen wir beim

---

[5] Am J. Sc. IV. 476, 1922.

[6] Monatshefte für Chemie 1925, 46, 265.

ersten Versuch 0,5 g RbJ in 2 ccm HJ spec. Gew. 1,5, 0,25 ccm Lösung AgJ in HJ, 1 ccm AuJ_3-Lösung u. AuJ in HJ.

Das Gemisch blieb die Nacht über stehen und wurde dann durch einen Tiegel mit porösem Boden abgesogen. Der Niederschlag wurde mit einer Lösung RJ in Jodwasserstoffsäure gewaschen, das letztemal mit reiner Jodwasserstoffsäure, und wurde dann bei 40° C getrocknet.

Die erhaltene Verbindung wurde einer qualitativen Untersuchung unterworfen, welche ergab:

1. daß sie unter Ausscheidung von Joddämpfen bei etwa 170° zersetzt wird;

2. daß Wasser sie bei Zimmertemperatur unter Ausscheidung von AgJ zerstört;

3. Salpeter-, Schwefel-, Salz- und Essigsäure zerstören sie ebenfalls;

4. Alkohol und Aether zerstören sie sehr schnell.

Dem äußeren nach erinnern die kleinen Kristalle an schwarzes Pulver, sind luftbeständig und sogar dem grellen Sonnenlichte gegenüber sehr beständig.

Zum nächsten Versuch wurde genommen:

0,5 g RbJ in 2 ccm HJ,

0,5 cmm derselben Lösung AgJ,

3 ccm der Lösung AuJ_3 und AuJ in HJ.

Die nach gleicher Art erhaltene Verbindung hatte analoge Eigenschaften. Das Trocknen wurde im Laufe einer Stunde bei 120° C ausgeführt.

Beim dritten Versuche wurde aus der Mutterlange des zweiten Versuches die weitere Fällung ausgeführt durch einige ccm Jod-Goldlösung. Das Trocknen wurde bei 120° ausgeführt.

Beim vierten Versuch wurde auf 0,5 g RbJ 3 ccm AgJ-Lösung und 5 ccm Goldlösung genommen. In letzterem Falle gelang es, größere glänzende Kristalle zu erhalten. Das Trocknen wurde ebenfalls bei 120° ausgeführt.

Die in den Versuchen 2, 3 und 4 erhaltenen Kristalle wurden einer quantitativen Untersuchung unterworfen.

Der Gehalt an Jod wurde nach der Carius-Methode festgestellt durch Aufschließung der Verbindung mit Salpetersäure, spec. Gew. 1,3, in Gegenwart von $AgNO_3$ bei 130° während einer Stunde. Die Zersetzung war vollständig, unter Ausscheidung von AgJ und metallischem Au. Beides zusammen wurde, nach Waschen

mit destilliertem Wasser und Trocknen bei 130°, gewogen; dann wurde das AgJ durch Waschen mit einer starken $Na_2S_2O_3$-Lösung und Wasser entfernt. Nach der Gewichtsbestimmung wurde das Au in demselben Tiegel in Königswasser gelöst, die Lösung durch Absaugen und wiederholtes Waschen des Tiegels entfernt; nach Trocknen bei 130° wurde das Gewicht der Glassplitter bestimmt.

Das Gold wurde aus der erhaltenen Lösung durch Formaldehyd in Alkali-Lösung gefällt; der Rückstand wurde nach dem Waschen und Glühen wieder gewogen.

Die Ag- und Rb-Bestimmung wurde aus der zweiten Einwage ausgeführt durch Erhitzen mit Königswasser bis zum Flüchtigwerden des Jods. Das Silberchlorid wurde nach Verdünnung der Lösung abfiltriert durch einem porösen Tiegel und gewogen; das Filtrat wurde trocken ausgedampft und bis 300° auf einem Sandbad, behufs Zersetzung des $AuCl_3$, geglüht. Das Metallgold wurde durch Filtrieren ausgeschieden, das Filtrat wurde von neuem ausgedampft und die Goldspuren durch Glühen und neues Filtrieren entfernt. Das Rb im Filtrat wurde in Form von Chloriden bestimmt.

Analysenresultate:

Versuch 2.		in Prozenten	in Atomen
Erste Einwage: 0,0194 g	Au	30,9	4,2
Zweite Einwage: 0,0147 g	J	52,5	10,9
	Ag	4,1	1,0
	Rb	12,8	3,9
		100,3	20,0

Versuch 3.		in Prozenten	in Atomen
Erste Einwage: 0,0114 g	Au	29,9	4,0
Zweite Einwage: 0,0217 g	J	53,0	11,0
	Ag	3,1	0,8
	Rb	13,5	4,2
		99,5	20,0

Versuch 4.		in Prozenten	in Atomen
Erste Einwage: 0,0548 g	Au	29,9	4,0
Zweite Einwage: 0,0512 g	J	52,0	10,8
	Ag	7,6	1,9
	Rb	10,2	3,1
		99,7	19,8

Bestimmung des Jodverlustes bei einem Erhitzen bis 180° während 40 Minuten:

Versuch 2. 30,3% der Einwage 6,3 Atomen J.
Versuch 3. 30% der Einwage 6,2 Atomen J.
Versuch 4. 30% der Einwage 6,2 Atomen J.

Bei Berechnung der Analysenresultate entsprechen den erhaltenen Verbindungen am meisten folgende Formeln:

Versuch 2. . . . . 3 AuJ. AuJ_3. 4 RbJ. AgJ.
Versuch 3. . . . . 3 AuJ. AuJ_3. 4 RbJ. AgJ.
Versuch 4. . . . . 3 AuJ. AuJ_3. 3 RbJ. 2 AgJ.

Der größeren RbJ-Menge entsprechend wird die AgJ-Menge geringer und umgekehrt. Die Gesamtzahl der Jodatome beträgt elf. Die Au- und Jod-Mengen bleiben im ganzen unverändert. Der Verlust an Jod beim Erhitzen entspricht der Menge, welche mit Au verbunden ist.

Wir führten eine Reihe von Versuchen aus, die Anwendung der obenbeschriebenen Lösungen von AuJ_3 und AuJ in HJ und AgJ zur mikrochemischen Bestimmung des Rb betreffend.

Die ersten Versuche wurden mit Lösungen reiner Salze des Jod und Chlorrubidiums ausgeführt, die Anwesenheit des Cl-Ions hat keinen Einfluß auf die Resultate. Sofort fallen die charakteristischen schwarzen Kristalle aus, welche zuerst auf der Peripherie und dann auch in der Mitte des Tropfens auftreten, je nach der Konzentration des Rb-Salzes. Gewöhnlich wurden die Kristalle bei 120facher Vergrößerung betrachtet.

Zur Bestimmung der Grenze der Reaktionsempfindlichkeit wurden von uns Titer von RbJ und RbCl zubereitet und ebenfalls spezielle Mikropipetten, welche es erlauben, in einer Teilung 44 γ Wasser abzumessen, was bei unseren Titern 0,01 γ Ionen Rubidium (1.10^{-8} g) entspricht.

Der abgemessene Tropfen der Lösung RbJ wurde immer auf einem Objektträger ausgedampft. Dann wurden neben diesem Niederschlag zwei Tropfen (zu 5 mm^3) der Reagenzien aufgetragen, welche sofort mit den Salzen des Rb vermischt wurden.

0,1 γ läßt sich sehr leicht bestimmen, da eine große Menge charakteristischer schwarzer Kristalle ausgeschieden wird. Etwas schwerer ist es, die Anwesenheit des Rb in kleineren Mengen als 0,05 γ genommen, zu bestimmen. Doch gelang es verhältnismäßig leicht, das Rb sogar in der Menge von 0,01 γ zu bestimmen. Bei allmählicher Vermischung verläuft die Reaktion viel leichter. Die Zuverlässigkeit der Reaktion wird dadurch bestätigt, daß die Kristalle in HJ schwer löslich sind und durch dieselbe nicht zerstört

werden. 0,05γ Rb-Ion gibt ungefähr 100 Kristalle, folglich entspricht einem Kristalle 0,0005 γ Rb oder 5.10^{-10} g Rb. Das Hinzufügen von Kalium-Salzen verändert etwas den Charakter der Reaktion, stört aber dieselbe in gewissen Grenzen nicht. Für Rb-Mengen größer als 0,5 γ stört die Anwesenheit einer hundertfach größeren K-Menge nicht, sondern verhilft im Gegenteil zur Bildung von bedeutend größeren charakteristischen Kristallen. Bei einer Rb-Menge, geringer als 0,03 γ soll die Gegenwart des K den Rb-Gehalt nicht mehr als 30—40 mal übersteigen. Die reinen K-Salze bilden keine Kristalle. Das Ausscheiden der Kristalle in Anwesenheit von Rb erfolgt gewöhnlich gleich, nur bei sehr großem Ueberschuß von Kalium muß man bis zu einer halben Stunde warten. Bei unseren Versuchen wurde auf dasselbe Glas ein Kontrolltropfen AgJ und AuJ_3, AuJ ohne Rb gebracht.

Zum Unterschied von E. Bayers Reagens stört die Anwesenheit des NH_4-Ions die Reaktion nicht, da selbständige Ammoniumsalze unter denselben Bedingungen keine analogen Kristalle geben, so zum Beispiel gaben 1—2 γ NH_4-Ionen nichts. Nach einer halben Stunde fallen einige Kristalle des Rubidium-Typus aus, welche zum Unterschied von Rb im Ueberschuß von HJ leicht löslich sind. Andererseits begünstigt die Anwesenheit von NH_4 die Bestimmung des Rb, da es stark die Reaktionsempfindlichkeit hebt, indem nicht der Umfang, sondern nur die Menge der ausgeschiedenen Kristalle wächst. Die 50-fache NH_4-Menge auf einem Teil Rb gerechnet, hemmt die Bildung der Kristalle.

Bei Anwesenheit der 30fachen NH_4-Menge, gaben 0,01 γ bis 0,03 γ Rb sofort eine ungemein klare deutliche Reaktion (ohne NH_4 befindet sich diese Menge des Rb auf der Grenze der Reaktionsempfindlichkeit).

Die gleichzeitige Anwesenheit von Kalium- und Ammoniumsalzen ohne Rb ruft keine Kristallbildung hervor.

Die 100fache Na-Menge stört die Reaktion nicht, steigert aber auch nicht die Reaktionsempfindlichkeit zum Unterschied von K und NH_4. Cs gibt zum Unterschied von Rb eine ganz andere Art von wurmartigen Anhäufungen kleiner Kristalle, welche sich zu Sternchen und Kreuzchen gruppieren. Die Reaktion auf Cs ist viel empfindlicher als auf Rb, wurde aber noch nicht eingehender studiert.

Die von uns durchgeführten parallelen Versuche der Bayerschen und unserer Reaktion zeigten, daß die Empfindlichkeit der

ersteren viel geringer ist; bei einer Rb-Menge, geringer als 1 γ, ist es sehr schwer, die Kristalle der Chlorverbindung in Abwesenheit von K zu entdecken (K trägt in gewissen Grenzen zur Bildung charakteristischer Kristalle bei).

Hiezu muß bemerkt werden, daß die Ione der Alkalimetalle Na, K, NH_4, Rb, Cs sich auf ganz verschiedene Weise zu der Lösung AuJ_3 verhalten, aller Wahrscheinlichkeit nach $Me^2 AuJ_4$ verschiedener Art bildend.

Na — Verbindung bildet keinen Niederschlag.

K — gibt charakteristische schwarze, gerade, miteinander verflochtene Nadeln, welche sich gegen Ende der Reaktion leicht biegen.

NH_4 — bildet Gruppen von Kristallen, den Schachtelhalmauswüchsen ähnlich, welche sich stark krümmen und gegen Ende der Reaktion an den Enden ihrer Zweige schwarze sechskantige Kristalle bilden.

Rb — gibt schwarze Trapeze mit zwei geraden Winkeln, der dritte ist leicht abgestumpft.

Cs — gibt reiche, wurmartige Anhäufungen von Kristallen, welche bei starker Vergrößerung als schwarze Kreuzchen, Stäbchen und Hexagone zu sehen sind.

Die angeführten Versuche wurden mit Mengen, welche ihr 1 γ überstiegen, ausgeführt. Das Hinzufügen einer AgJ-Lösung vernichtete die Resultate der vorhergehenden Reaktionen. Aber im Falle von Rb und Cs bildeten sich von neuem die schon beschriebenen Kristalle der anderen Art.

Wir führten einen Versuch der Rb-Bestimmung nach obenbeschriebener Methode in Maisasche aus. Etwa 200 g Asche wurde mit heißem Wasser ausgelaugt. Die erhaltenen Kaliumsalze wurden in Sulfate verwandelt und mit der entsprechenden Menge von $Al_2(SO_4)_3$ versetzt zur Bildung von Alaun. Letzteres wurde einer fraktionierten Kristallisation unterworfen, wobei die Rb-Alaune sich in der am schwersten löslichen Fraktion befanden. Letztere wurde auf Rb geprüft und solches wurde in ihr gefunden, während die vorhergehenden Fraktionen keine derartige Reaktion zeigten. Bayers Reaktion mit diesen selben Substanzen ermöglichte es nicht, Rb zu finden, dessen Menge augenscheinlich sehr gering ist.

Die weiteren Arbeiten des Studiums von Halogenverbindungen des Rb, Ag und Au werden, zwecks ihrer Verwendung bei qualitativer und quantitativer Bestimmung des Rb und Cs, fortgesetzt.

Ueber den mikrochemischen Nachweis flüchtiger Aldehyde und Ketone.

Von C. Griebel und F. Weiß.[1]

(Mitteilung aus der staatlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt in Berlin.)

Für den mikrochemischen Nachweis von Aldehyden hat zuerst Behrens[2] eine größere Anzahl von Reaktionen angegeben und dabei besonders auf die mit Phenylhydrazin gewonnenen verschiedenartigen Hydrazonkristalle hingewiesen. Später[3] empfahl er das p-Nitrophenylhydrazin als geeignetes Reagens, weil es noch mit sehr geringen Mengen der von ihm angewandten Aldehyde unter Bildung von spezifischen Kristallen reagierte. Behrens führte die Reaktion in der Weise aus, daß er zu den auf einem Objektträger befindlichen Aldehydlösungen, bzw. aldehydhaltigen Präparaten eine kleine Menge der betreffenden Hydrazinlösung gab. Er stellte dann mit Hilfe eines Mikroskopes Farbe und Gestalt der Kristalle fest. Diese Methode ist von Behrens-Kley[4] weiter ausgebaut worden. Wie Griebel[5] bei der Untersuchung von Früchten feststellen konnte, versagt jedoch das Verfahren von Behrens, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen von Aldehyden in Lösungen, die zugleich zahlreiche andere organische Stoffe enthalten, nachzuweisen. Er arbeitete deshalb für derartige Zwecke ein einfaches Verfahren aus,[5] das den Charakter einer Mikrodestillation hat und daher auf flüchtige Verbindungen beschränkt ist. Dieses besteht darin, daß die zu untersuchenden Objekte in einem kleinen Glasbecher erwärmt und die dabei entweichenden Dämpfe in einem am aufgelegten Deckglas hängenden Reagenztropfen aufgefangen werden. Bei Verwendung von p-Nitrophenylhydrazin als Reagens konnten auf diese Weise sehr geringe Mengen verschiedener Aldehyde sowie von Azeton in Form charakteristischer Kristalle nachgewiesen werden. Insbesondere wurde in den sogenannten

---

[1] Diese Abhandlung ist ein Teilauszug aus der Dissertation von F. Weiß (Jena 1926).

[2] Chem.-Ztg. 1902, 26, 1126.

[3] Chem.-Ztg. 1903, 27, 1105.

[4] Organische mikrochemische Analyse, Leipzig.

[5] Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1924, 47, 438.

„Inklusen“[6] gerbstoffreicher Früchte sowie in zahlreichen Früchten und anderen Pflanzenteilen[7] Azetaldehyd festgestellt.

Da flüchtige Aldehyde und Ketone, sowie Körper, die solche durch Reduktion, Oxydation oder Aufspaltung zu bilden vermögen, in Organismen, besonders im Pflanzenreich, häufig vorkommen und ferner der Nachweis geringer Mengen derartiger Stoffe in Nahrungs- und Genußmitteln, sowie in pharmazeutischen Zubereitungen von Bedeutung sein kann, wurde versucht, die „Mikrobechermethode“ nach Griebel auf möglichst viele Körper anzuwenden. Hierbei war zunächst festzustellen, welche Stoffe sich auf diese Weise einwandfrei erkennen lassen und in welcher Menge sie unter bestimmten Verhältnissen noch nachweisbar sind.

Bevor auf die hierbei erzielten Ergebnisse näher eingegangen wird, sei nachstehend die Ausführung des Verfahrens unter Berücksichtigung der erforderlichen Vorsichtsmaßnahmen eingehender behandelt.

Ausführung des Verfahrens.

Zur Prüfung fester oder flüssiger Substanzen auf flüchtige Aldehyde und Ketone verwendet man kleine, oben glatt abgeschnittene und etwas plangeschliffene Becherchen aus Jenaer Glas. Diese Mikrobecher sollen etwa 10 bis 25 mm hoch sein und eine lichte Weite von 10 bis 15 mm haben. Zweckmäßig ist die Beschaffung von Becherchen verschiedener Größe innerhalb der angegebenen Maße, damit man je nach der Menge des Untersuchungsmaterials kleinere oder größere auswählen kann.

In den meisten Fällen werden 0,03 bis 0,5 ccm von Lösungen, bzw. entsprechende Mengen fester oder breiiger Substanzen genügen, um die nach dieser Methode erkennbaren Aldehyde oder Ketone nachzuweisen.

Ist das zu untersuchende Material eine trockene Substanz, so müssen einige Tropfen Wasser hinzugefügt werden, um ein Eintrocknen des zur Anwendung gelangenden Reagenztropfens zu vermeiden. Andererseits dürfen die zu untersuchenden Flüssigkeiten höchstens 20 Prozent Alkohol enthalten, da ein höherer Alkoholgehalt ein Auseinanderfließen des Reagenztropfens am Deckgläschen bewirkt. Alkoholreiche Flüssigkeiten

[6] Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1924, 48, 218, 221; 1925, 49, 94.

[7] Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- und Genußmittel 1925, 49, 105.

werden deshalb zweckmäßig mit Wasser verdünnt, bis ihr Alkoholgehalt nur etwa noch 10 Prozent beträgt.

Die Becherchen sind sofort, nachdem das Untersuchungsmaterial hineingebracht wurde, mit einem Deckgläschen zu bedecken, das nach leichtem Einfetten[8] kurz zuvor auf der nach unten zu kehrenden Seite mit Hilfe eines dünnen Glasstäbchens mit einem Reagenztropfen versehen worden war. Durch das leichte Einfetten wird ein Auseinanderfließen des Reagenztropfens vermieden.

Das Tröpfchen soll annähernd 2 mm Durchmesser haben, jedoch nicht größer sein. Nur in besonderen Fällen, nämlich wenn die Reaktion so stark ist, daß die gesamte Flüssigkeit sogleich zu einem Kristallhaufen erstarrt, empfiehlt es sich, mit größeren Reagenztropfen zu arbeiten. Besser ist aber gewöhnlich eine entsprechende Verdünnung des Untersuchungsmaterials, da sich die einzelnen Kristalle bei geringerer Kristallbildung vollständiger und typischer ausbilden können. Weiter ist darauf zu achten, daß der Reagenztropfen möglichst in der Mitte der Oeffnung des Becherchens und mindestens 3 mm über dem Untersuchungsmaterial hängt.

Sind in der zu untersuchenden Substanz flüchtige Aldehyde oder Ketone in relativ erheblicher Menge enthalten, so tritt sofort oder nach einiger Zeit eine Reaktion ein, die man mit unbewaffnetem Auge oder mit einer Lupe an der durch kristallinische Ausscheidungen bewirkten Trübung des Reagenztropfens erkennt. Bei geringen Mengen wird dagegen erst durch längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur eine Reaktion erzielt.

Im allgemeinen empfiehlt es sich jedoch, durch Erwärmen die Einwirkung der flüchtigen Stoffe auf den hängenden Reagenztropfen zu beschleunigen. Bei längerem Stehen kristallieren nämlich leicht Teile des Reagenzes selbst aus, da viele der in Betracht kommenden Reagenzien schwerlöslich sind und deshalb in möglichst gesättigten Lösungen zur Anwendung gelangen müssen. Das Erwärmen erfolgt am besten in der Weise, daß man das Becherchen auf ein schwachgeheiztes und mit Tonplatten bedecktes Wasserbad stellt. Sobald sich kristallinische Ausscheidungen im hängenden Tropfen makroskopisch zu erkennen

[8] Dies geschieht am besten durch Hinundherreiben zwischen den Fingern.

geben oder sich ein Beschlag von zahlreichen kleinen Wassertröpfchen an dem Deckgläschen gebildet hat, wird das Becherchen vom Wasserbade genommen und zum Abkühlen beiseite gestellt. In manchen Fällen, besonders bei schwachen Reaktionen, bilden sich die Kristalle überhaupt erst beim Erkalten. Meist genügen hierzu 10 Minuten, doch muß man oft bis zu 20 Minuten warten. Sodann bringt man das Deckgläschen mit dem Tropfen nach oben auf einen Objektträger und durchmustert den Reagenztropfen bei schwächerer und stärkerer Vergrößerung. Häufig sind die durch Bildung eines Kondensationsproduktes entstandenen Kristalle so klein, daß man ihre typische Form neben den meist gefärbten Resten des Reagenzes bei schwacher Vergrößerung nicht immer deutlich erkennen kann. Nicht selten bilden sich auch in verschiedenen Schichten des Tropfens verschieden große, zuweilen sogar verschieden gestaltete Kristalle des gleichen Kondensationsproduktes. Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen übrigens im allgemeinen derbere Kristalle als bei Anwendung von Wärme.

Um das bei bestimmten Reagenzien leicht vorkommende Eintrocknen zu vermeiden, legt man das Deckgläschen mit dem Tropfen nach unten auf einen hohlgeschliffenen Objektträger, dessen Ausschliff vorher mit einem Vaselinering umgeben wurde, und drückt es leicht an.

An der mit einem bestimmten Reagens erhaltenen Kristallform und -farbe kann man meist den Körper, der die Kondensation verursacht hat, erkennen. Doch gibt es auch Fälle, in denen die Kristallbilder eine sichere Diagnose nicht zulassen, nämlich wenn mehrere Stoffe mit demselben Reagens Kondensationsprodukte gleicher oder ähnlicher Gestalt und Farbe liefern. Erst durch Anwendung weiterer Reagenzien kann dann eine Entscheidung herbeigeführt werden.

So bilden z. B. Azetaldehyd und Azeton mit p-Nitrophenylhydrazin Hydrazonkristalle, die sich bei ungünstiger Entwicklung einer der beiden Formen weitgehend ähneln können. Dagegen unterscheiden sich die mit m-Nitrophenylhydrazin gewonnenen Hydrazonkristalle sehr deutlich, und während o-Nitrophenylhydrazin mit äußerst geringen Mengen Azetaldehyd ein kristallisiertes Kondensationsprodukt liefert, bleibt die Bildung eines solchen mit Azetondämpfen gänzlich aus. In der gleichen

Weise kann man auch mehrere von den in Betracht kommenden Stoffen nebeneinander nachweisen.

Mitunter wird in derartigen Fällen der eine Körper den anderen an Menge bedeutend übertreffen, so daß der erstere auch bei häufiger Wiederholung der Reaktion stets die gesamte Reagenzmenge des hängenden Tropfens aufbraucht oder so stark reagiert, daß der ganze Tropfen in einen Haufen aus unkenntlichen Kristallen verwandelt wird. Der zweite Körper kann dann nicht zur Einwirkung auf die Reagenzlösung gelangen, oder die verhältnismäßig nur spärliche Kristallbildung des in viel geringerer Menge vorhandenen Stoffes kann jedenfalls nicht erkannt werden. Als Ausweg bleibt dann nur eine Fraktionierung. In manchen derartigen Fällen wird man durch einfaches Stehenlassen der betreffenden Flüssigkeit an der Luft zum Ziele kommen, wobei man von Zeit zu Zeit Mikroreaktionen anstellt.

Handelt es sich darum, neben großen Mengen eines bereits ermittelten Aldehyds Spuren eines Ketons nachzuweisen, so empfiehlt es sich, den Aldehyd mit Silberoxyd zu oxydieren und erst dann auf das Keton zu prüfen. Zu dem Zweck versetzt man 0,5 bis 1 ccm der zu untersuchenden Lösung mit drei bis sechs Tropfen 30prozentiger Lauge und 0,5 bis 1 ccm $^1/_1$ normaler Silbernitratlösung und erhitzt das Gemisch eine halbe Stunde lang im Wasserbade am Rückflußkühler.[9]

Die Reagenzien.

Von den verschiedenen Reagenzien,[10] die zur Anwendung gelangten, erwiesen sich Semikarbazid, o-, m-, p-Nitrophenylhydrazin, m- und p-Nitrobenzhydrazid[11] als brauchbar für die Mikrobechermethode, da mit ihnen mehr oder weniger charakte-

---

[9] Vgl. v. Fellenberg, Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene, veröffentlicht vom Schweizer Gesundheitsamt. Bd. I, 1910, S. 311, XIII; Biochem Zeitschr. 1918, 85, 51.

[10] Durch Bestimmung des Schmelzpunktes überzeuge man sich vorher von der Reinheit der Reagenzien, da Verunreinigungen die Kristallformen der Kondensationsprodukte beeinflussen können.

[11] Herzustellen nach den Angaben von Curtius und Trachmann (Journal für praktische Chemie 1895, 159. Neue Folge, Bd. 51, S. 165), indem man äquimolekulare Mengen der entsprechenden Nitrobenzoesäureester und Hydrazinhydrat, letzteres in kleinem Ueberschuß, am Rückflußkühler zwei bis drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt.

ristisch kristallisierende Kondensationsprodukte bei einer ganzen Reihe flüchtiger Aldehyde und Ketone erhalten werden konnten.

Hinsichtlich der Form, in der die Reagenzien am vorteilhaftesten zur Anwendung gelangen, ist folgendes zu bemerken. Von Semikarbazid-Chlorhydrat stellt man eine 30prozentige Lösung in Wasser her, während von den drei Nitrophenylhydrazinen gesättigte Lösungen in 15prozentiger Essigsäure verwendet werden. Diese erhält man am einfachsten, indem man einige Kriställchen des Reagenzes mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge 15prozentiger Essigsäure in der Reibschale anreibt und das Ungelöste abfiltriert. In gleicher Weise sind Lösungen von m- und p-Nitrobenzhydrazid herzustellen, doch empfiehlt es sich bei diesen, auch Lösungen in 30prozentiger Essigsäure anzuwenden.

Da einzelne Reagenzien, so besonders o-Nitrophenylhydrazin, bei diesem Verfahren sehr leicht Eindunstungskristalle bilden, ist es — zur Vermeidung von Trugschlüssen — erforderlich, sich solche Kristalle zum Vergleich herzustellen. Die Bildung dieser zuweilen störenden Kristalle erfolgt zuerst am Rande des Reagenztropfens, und zwar entweder schon beim Erwärmen des Präparates oder erst beim Abkühlen. Da bei der mikroskopischen Betrachtung der Reagenztropfen nach dem Versuch gewöhnlich keine Vorsichtsmaßnahmen gegen die Verdunstung der Flüssigkeit getroffen werden, so ist auf diese Möglichkeit besonders zu achten.

Aus der nachstehenden Tabelle ist ersichtlich, welche Aldehyde und Ketone bisher mit Hilfe der Mikrobechermethode nachgewiesen werden konnten. Die Erfassungsgrenzen wurden nach einem Vorschlage von Feigl[12] wiedergegeben. Bei diesen Formeln gibt die Zahl in der Klammer die Anzahl Kubikzentimeter einer möglichst stark verdünnten Lösung des Aldehyds oder Ketons an, die angewendet werden mußte, um eben noch ein deutliches Kristallfeld zu erhalten, während die Zahl vor der Klammer die in der angewandten Flüssigkeitsmenge enthaltene Anzahl Milliontelgramme (γ) des Aldehyds oder Ketons bedeutet. Letztere Menge ist dann die geringste, die unter den gewählten Verhältnissen durch die Mikrobechermethode noch nach-

[12] Mikrochemie, 1923, I, 6.

gewiesen werden konnte. Der außerdem in der Klammer befindliche Buchstabe K kennzeichnet, wie gleichfalls von Feigl vorgeschlagen wurde, die Reaktion als eine „Kristallfällung". Obwohl diese Bezeichnung hier nicht ganz zutrifft, wurde die Abkürzung K trotzdem beibehalten, um eine weitere zu vermeiden.

Als Beispiel seien die Erfassungsgrenzen von Azeton mit p-Nitrophenylhydrazin angegeben und formuliert. Es geben 14 γ Azeton in 1 ccm wässeriger Flüssigkeit und 5 γ in 0,1 ccm gerade noch deutliche Kristallfelder. Beide Erfassungsgrenzen lassen sich daher folgendermaßen ausdrücken:

14 [K 1] und 5 [K 0,1]

Da der Nachweis von Aldehyden und Ketonen häufig in sehr starken Verdünnungen zu führen ist, wurde bei der Mehrzahl der untersuchten Stoffe die Erfassungsgrenze in 1 ccm Flüssigkeit ermittelt. Der absolute Wert läßt sich jedoch bei Anwendung geringerer Mengen von konzentrierteren Lösungen, als sie zu diesen Versuchen dienten, oft noch bedeutend herabmindern, wie aus dem angegebenen Beispiel des Azetons ersichtlich ist.

Liefert ein Stoff mit mehreren Reagenzien deutliche Kristalle, so sind diejenigen, die aus irgend einem Grund den Vorzug verdienen, mit ! gekennzeichnet. Die Vorteile bei der Anwendung der in dieser Weise hervorgehobenen Reagenzien können z. B. in der Bildungsweise oder in der Spezifität der Kristalle liegen. Die mit einem ! gekennzeichneten Reaktionen gestatten im übrigen fast durchwegs einen einwandfreien Nachweis des betreffenden Körpers. Nur in seltenen Fällen wird hierbei eine Wiederholung des Versuches mit einem weiteren Reagens erforderlich sein.

In der Tabelle finden sich schließlich noch kurze Angaben über die einzelnen Kristallbilder. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß die einzelnen Kristallformen je nach den Mengenverhältnissen der auf die Reagenzien einwirkenden Körper etwas verschieden sein können. Eine genauere Beschreibung der einzelnen Formen findet sich in der Dissertation von F. Weiß. Lassen sich bei der Einwirkung der hier in Betracht kommenden Aldehyde oder Ketone auf die angegebenen Reagenzien keine oder nur undeutliche Kristalle erzielen, so sind die entsprechenden Felder der tabellarischen Uebersicht mit einem — versehen.

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 7.

Fig. 10.

Fig. 6.

Fig. 9.

Fig. 5.

Fig. 8.

Fig. 15.

Fig. 14.

Fig. 16.

Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 17.

Fig. 18.

Fig. 19.

Fig. 20.

Fig. 21.

Abbildungen.

Die nachstehenden Abbildungen von Kristallbildern entsprechen ungefähr einer Vergrößerung 1:175. In dem Verzeichnis der Abbildungen ist hinter den Namen der einzelnen Kondensationsprodukte die Aldehyd- oder Ketonmenge angegeben, die — gelöst in 1 ccm Flüssigkeit — das wiedergegebene Kristallbild geliefert hatte.

Figur 1. Acetaldehyd — m — Nitrophenylhydrazon a) 5 mg, b) 100 γ.
„ 2. Acetaldehyd — p — Nitrophenylhydrazon 5 γ.
„ 3. Aceton — p — Nitrophenylhydrazon 33 γ.
„ 4. Acetophenon — p — Nitrophenylhydrazon 50 γ.
„ 5. Acrolein — p — Nitrophenylhydrazon 100 γ.
„ 6. Anisaldehyd — p — Nitrobenzhydrazon 30 γ.
„ 7. Benzaldehyd — Semicarbazon 20 γ.
„ 8. Benzaldehyd — p — Nitrophenylhydrazon 10 γ.
„ 9. Citral — p — Nitrobenzhydrazon a) 30 γ, b) 10 γ.
„ 10. Crotonaldehyd — p — Nitrophenylhydrazon 10 γ.
„ 11. Crotonaldehyd — m — Nitrobenzhydrazon 100 γ.
„ 12. Crotonaldehyd — p — Nitrobenzhydrazon 20 γ.
„ 13. Formaldehyd — p — Nitrophenylhydrazon 100 γ.
„ 14. Furfurol — p — Nitrobenzhydrazon 20 γ.
„ 15. iso-Valeraldehyd — p — Nitrophenylhydrazon 100 γ.
„ 16. Metoxysalicylaldehyd — m — Nitrobenzhydrazon 50 γ.
„ 17. Piperonal — Semicarbazon a) 5 mg, b) 250 γ.
„ 18. Piperonal — p — Nitrophenylhydrazon 100 γ.
„ 19. Propylaldehyd — p — Nitrophenylhydrazon 30 γ,
a) in der Wärme,
b) in der Kälte.
„ 20. Salicylaldehyd — m — Nitrobenzhydrazon 10 γ.
„ 21. Zimtaldehyd — p — Nitrobenzhydrazon 20 γ.

Aldehyde und **Ketone**, die sich mit Hilfe der Mikrobechermethode nachweisen lassen.

(Die Erklärung der Formulierung befindet sich auf Seite 152).

	Semicarbazid	Nitrophenylhydrazin			Nitrobenzhydrazid	
		o —	m —	p —	m —	p —
Formaldehyd	—	250 [K 1] zarte, schwach gelbe, häufig verzweigte Fäden.	— lange, meist stumpf auslaufende Kristallstäbe (wenig empfindlich).	20 [K 1]! tief- bis braungelbe, gedrungene oder stark gewundene Kristallnadeln. (Fig. 13.)	—	—
Azetaldehyd	—	0,2 [K 1] 0,05 [K 0,1] goldgelbe Kristallnadeln.	1,33 [K 1]! kanariengelbe, gedrungene, schild- oder tafelförmige Gebilde. (Fig. 1.)	0,5 [K 0 0,5]! goldgelbe, meist mehr oder weniger gebogene Nadeln mit schräg abgesch ittenen Enden. (Fig. 2.)	—	—
Propylaldehyd	—	—	—	20 [K 1] gelbe, glatt abgeschnittene Kristallbalken. (Fig. 19.)	—	—
iso-Valeraldehyd	—	—	—	33 [K 1]! gelbliche Kristallverbände in Form von Rodophyceen-Fäden. (Fig. 15.)	—	2 [K 1] farblose, kurze Kristallstäbchen, die in Reihen und raphidenähnlich angeordnet sind.
Acrolein	—	33 [K 1] goldgelbe, meist stumpfe Kristallnadeln.	—	17 [K 1]! rotbraune Sterne und Kristallnadelbüschel. (Fig. 5.)	—	—
Crotonaldehyd	—	1,25 [K 1] goldgelbe Kristallnadeln.	10 [K 1] wurzelartige Verzweigungen	5 [K 1]! schwachgelbe, spindelförmige Kristalle. (Fig. 10.)	20 [K 1] Sphärite oder zellenartige Kristallfelder. (Fig. 11)	10 [K 1]! sehr feine, gelblichgraue Kristallnadeln, die zu großen Büscheln angeordnet sind. (Fig. 12.)
Benzaldehyd	10 [K 1] große, fast tafelförmige Kristalle. (Fig. 7.)	1 [K 1] 0,1 [K 0,1] kleine, rotbraune Kristallnadeln.	—	0,13 [K 0,05]! gelbbraune, spinnen- und wirbelartige Büschel. (Fig. 8.)	1 [K 1] schwach bräunliche, leicht gewundene Kristallfäden, die sich oft zu kleinen Sternen vereinigen.	0,5 [K 1] bräunliche, dendritisch verzweigte Kristallkomplexe.
Cuminol	—	—	—	—	—	1,5 [K 1] unregelmäßig ausgebildete, farblose Prismen und Stäbchen.
Salizylaldehyd	20 [K 1]! büschelförmige Kristallkerne mit breiten, glatt abgeschnitt. Prismen.	0,33 [K 1] kleine, rötlichgelbe, stab- oder spindelförmige Kristalle neben Kristallsand.	33 [K 1] meist gebogene, stets spitze, fadenartige Kristalle.	—	0,4 [K 1]! braune Büschel aus fadenförmigen Kristallen. (Fig. 20.)	0,3 [K 1] dendritisch verzweigte Kristallkomplexe oder zweiseitige Kristallbüschel.
Methoxysalizylaldehyd	170 [K 1] große Kristallkomplexe aus zerklüfteten oder spitzen Kristallen.	—	—	5 [K 1] fadenförmige Kristalle zu wenig einheitlichen Formen vereinigt.	12,5 [K 1]! braune, große Büschel aus fadenförmigen Kristallen und geradstrahlige Sterne. (Fig. 16.)	25 [K 1] schwachgelbe Komplexe aus faden- und balkenförmigen Kristallen.

Anisaldehyd	50 [K 1] zerklüftete oder scharfkantige plattenförmige Kristalle.	4 [K 1] rotbraun, oft gewundene Kristallnadeln.	—	50 [K 1] bräunlichgelbe, reich verzweigte Kristallkomplexe.	50 [K 1] farblose, stark gewundene, bandartige Kristallfäden, die meist sternförmig vereinigt sind.	4 [K 1]! farblose, große, meist glatte Kristallbalken. (Fig. 6.)
Piperonal	100 [K 1] tafelförmig, doch recht verschiedenartig. (Fig. 17.)	100 [K 1] sehr kleine, rotbraune, meist gewundene Kristallstäbchen.	— stark verzweigte Kristalle.	33 [K 1]! stark verzweigte oder gebogene rötlichgelbe Kristallkörper. (Fig. 18.)	12,5 [K 1] kleine, haarförmige Kristalle, die zu Sternchen oder Büscheln vereinigt sind.	100 [K 1] schwach gelbliche, sehr spitz auslaufende Kristallnadeln.
Zimtaldehyd	30 [K 1] durchsichtige Kristallblättchen mit glatten oder zerklüfteten Rändern.	4 [K 1] feine, gelbrote, spitze Kristallnadeln.	—	—	—	2 [K 1]! 0,3 [K 0,03] farblose Kristalle von dendritischer Verzweigung (Fig. 21.)
Citral	10 [K 1] wenig scharf umrissene Kristallsterne.	—	—	—	—	4 [K 1]! farblose Kristallnadeln und -sterne. (Fig. 9.)
Furfurol	—	2 [K 1] goldgelbe, spitze Kristallnadeln, die oft rankenartig verschlungen sind.	—	20 [K 1] große, braune, moosartig verzweigte Kristallgebilde.	12,5 [K 1] farblose, fadenförmige Kristalle.	10 [K 1]! farblose, stark zerklüftete Kristalle. (Fig. 14.)
Azeton	—	—	15,5 [K 1]! goldgelbe, stark spitz auslaufende, stets leicht gebogene Kristallnadeln.	14 [K 1]! 5 [K 0,1] goldgelbe, nie gebogene, spitz od. stumpf auslaufende Kristallnadeln. (Fig. 3.)	—	—
Methylpropylketon	—		—	20 [K 1] gelbe Prismen.	—	—
Methylhexylketon	33 [K 1] kleine, farblose Prismen und rhomboedrische Täfelchen.	—	—	—		—
Methylnonylketon	250 [K 1] wie Methylhexylketon-Semicarbazon.		—			
Azetophenon			50 [K 1] blaßgelbe, selten gebogene Kristallnadeln.	40 [K 1]! dunkelgelbe, meist gebogene, häufig bandartig gewundene Kristallnadeln. (Fig. 4.)	50 [K 1] farblose, stern- oder büschelförmige Aggregate spitzer, meist gebogener Nadeln.	

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß eine große Anzahl von flüchtigen Aldehyden und Ketonen mit Hilfe der Mikrobechermethode leicht nachgewiesen werden kann. Nur verhältnismäßig wenige der geprüften Stoffe gaben mit k e i n e m der angewandten Reagenzien deutlich kristallisierte Kondensationsprodukte, nämlich Chloralhydrat, Protokatechualdehyd, Vanillin, Zitronellal, β-Oxy-ϑ-methylfurfurol, Methylbutylketon und Brenztraubensäure. Die Methode wird daher in solchen Fällen, in denen es sich um den Nachweis sehr geringer Mengen der in der Tabelle genannten Stoffe[13] handelt, meist schnell und auf einfache Weise zum Ziele führen. Bewährt hat sie sich bis jetzt besonders bei der Untersuchung von pharmazeutischen Zubereitungen, beim Nachweis von Azeton im Harn — durch allmähliche Verdünnung des Harns und Prüfung der einzelnen Verdünnungen bis an die Grenze der Nachweisbarkeit läßt sich auch die Menge annähernd ermitteln —, bei der Erkennung von Azetaldehyd in Pflanzenteilen usw.

Ueber erfolgreiche Versuche zum Nachweis von Stoffen, die leicht in Aldehyde oder Ketone übergeführt werden können, oder aus denen sich solche leicht abspalten lassen, soll in einer besonderen Abhandlung berichtet werden.

---

[13] Sicherlich lassen sich auch noch viele andere hierher gehörige Körper auf diese Weise erkennen.

Eine Mikromethode zur Bestimmung der Chloride in biologischen Flüssigkeiten und Organen.

Von Ernst Tschopp.

(Aus der Physiolog.-chemischen Anstalt der Universität Basel.)

A. Bestimmung des Chlorion in Serum, Plasma, Speichel, Exsudaten, Transsudaten, Eierklar, Blut.

Prinzip der Methode: Nach Fällen der Eiweißkörper mit Trichloressigsäure wird das Chlorion mit einer abgemessenen Menge einer salpetersauren 0,02-n Silbernitratlösung niedergeschlagen und das überschüssige Silberion bei Gegenwart von Stärke mit einer 0,02-n Kaliumjodidlösung bis zur Blaufärbung titriert.

Erforderliche Lösungen:

1. 15% Trichloressigsäurelösung. (Vor Licht und Wärme schützen.)

2. Reinste konz. Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) und reinste rauch. Salpetersäure.

3. 0,1-n Silbernitratlösung. (16,993 g Silbernitrat werden in einem Literkolben in einem Liter dest. Wasser gelöst.)

4. 0,02-n Silbernitratlösung. (200 ccm der 0,1-n Lösung werden in einem Literkolben genau bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt.

5. 0,02-n Kaliumjodidlösung. (3,3224 g Kaliumjodid werden in einem Liter Wasser aufgelöst. Die Lösung wird so eingestellt, daß 10,00 ccm davon 10,00 ccm der 0,02-n Silbernitratlösung, bei Zusatz von 1 ccm rauchende Salpetersäure und 3 ccm Stärkelösung, entsprechen.

6. Stärkelösung. 2 g lösliche Stärke werden in etwas Wasser bis zur völligen Lösung gekocht, abgekühlt und auf 100 ccm aufgefüllt (ev. durch Glaswolle filtriert).

I. Ausführung der Bestimmung in 1 ccm Serum, Plasma usw.

Hauptversuch: 1,00 ccm Serum, Plasma, Blut, Speichel, Exsudate, Transsudate, Eierklar usw. wird in einem 25-ccm-Kölbchen mit 10,00 ccm 0,02-n Silbernitratlösung, 1 ccm Trichloressigsäurelösung, 1 ccm konz. reinster Salpetersäure versetzt und mit destilliertem Wasser auf 25,00 cm aufgefüllt.

Nach einer halben Stunde wird durch ein chlorfreies, trockenes Filter filtriert, wobei man den ersten ccm Filtrat verwirft. 20,00 ccm des klaren Filtrates werden in einem Erlenmeyerkölbchen mit 3 ccm Stärkelösung und 0,5 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Das überschüssige Silberion wird nun mit der 0,02-n Kaliumjodidlösung bis zur Blaufärbung filtriert.

Blindversuch: 8,00 ccm der 0,02-n Silbernitratlösung, 1 ccm Trichloressigsärelösung, 1 ccm konz. Salpetersäure, 3 ccm Stärkelösung, 0,5 ccm rauch. Salpetersäure und 20 ccm destilliertes Wasser werden in einem Kölbchen mit der 0,02-n Kaliumjodidlösung titriert. Theoretisch sollte man auch 8,00 ccm der Kaliumjodidlösung verbrauchen; da aber die zur Hervorrufung der Blaufärbung erforderliche Jodmenge direkt proportional der Verdünnung ist, so wird man immer etwas mehr verbrauchen. (F. P. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 2, 556, Leipzig, 1919.) Der Mehrverbrauch (Titrationswert minus 8 ccm) muß vom Hauptversuch abgezogen werden.

Berechnung: Der Blindwert (= im Blindversuch verbrauchte ccm minus 8,00 ccm) muß vom Hauptversuch abgezogen werden.

Dann ist $\left(x - z \times \frac{a}{b}\right) \times \frac{71}{y} =$ mg Cl in 100 ccm Serum.

x = zugefügte Menge 0,02-n Silbernitratlösung.

z = im Hauptversuch verbrauchte Menge 0,02-n Kaliumjodidlösung minus Blindwert.

a = Gesamtverdünnung (25 ccm).

b = die zur Chlorbestimung angewandte Menge Filtrat (20 ccm).

y = angewandte Flüssigkeits(oder Organ)menge.

II. Ausführung der Bestimmung in 0,1 ccm Serum, Plasma usw.

Wenn von der zu bestimmenden Flüssigkeit nur wenig Material zur Verfügung steht, so können die Chloride noch in 0,1 ccm folgendermaßen bestimmt werden.

Hauptversuch: 0,1 ccm Serum, Plasma, Blut, Milch, Galle usw. werden in einem trockenen Zentrifugenglas mit genau 5 ccm 0,01n Silbernitratlösung (100 ccm der 0,1-n Silbernitratlösung werden in einem Literkolben genau bis zur Marke mit destilliertem Wasser aufgefüllt), 0,4 ccm Trichloressigsäure und 0,5 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Nach einer halben Stunde wird zentrifugiert. 5 ccm der überstehenden klaren Lösung werden unter Zusatz von 2 ccm Stärke mit der 0,02-Kaliumjodidlösung bis zur Blaufärbung titriert.

Blindversuch: 5 ccm der 0,01-n Silbernitratlösung, 0,4 ccm Trichloressigsäurelösung, 2 ccm Stärke und 0,5 ccm rauchende Salpetersäure werden in einem Kölbchen mit der 0,02-n Kaliumjodidlösung titriert. Der Blindwert beträgt: im Blindversuch verbrauchte ccm minus 2,50 ccm.

Berechnung: z = im Hauptversuch verbrauchte ccm, 0,02-n Kaliumjodidlösung minus Blindwert. Dann ist $1773 - 851\,z$ = mg Cl in 100 ccm Serum.

B. Bestimmung der Chloride in Blut, Milch, Harn, Galle, Eigelb, Pflanzensäften, tierischen und pflanzlichen Organen, Kot.

Zur Bestimmung der Gesamtmenge der in den Organen und biologischen Flüssigkeiten enthaltenen feuerbeständigen Salze darf man nicht direkt veraschen, weil man sonst ganz erhebliche Verluste erleiden würde. Die Chloride der Alkalien sind in der Glühhitze flüchtig, die Dimetallphosphate gehen in Pyrophosphate, die Monophosphate aber in Metaphosphate über. Flüchtige Säuren, vor allem Chlorwasserstoff, werden durch sich bildende Phosphate und Sulfate ausgetrieben. Da die ebenfalls bei der trockenen Veraschung entstehenden verkohlten Massen bedeutend schwerer verbrennlich sind als die ursprüngliche organische Substanz, und die Kohle überdies noch Sulfate zu Sulfiden und zweifach saure Phosphate unter Entwicklung von Phosphordämpfen reduziert, so empfehlen wir die feuchte Veraschung. Es erfolgt bei dieser Methode die Zer-

störung der org. Substanz viel schneller als bei der trockenen Veraschung in der Platinschale.

Bei der feuchten Veraschung wird der Kohlenstoff durch stark wirkende Oxydationsmittel (konz. Salpetersäure und Perhydrol) völlig zu Kohlensäure oxydiert, so daß keine Verkohlung eintreten kann. Da bei dieser Methode alles Chlor als Salzsäure entweichen würde, so gibt man schon im vorhinein eine abgemessene Menge von Silbernitrat von bekannter Normalität hinzu, welches die Salzsäure quantitativ als Chlorsilber fällt. In Wirklichkeit wird nicht bloß das Chlor-, sondern zugleich auch das freilich nur in relativ kleinen Mengen vorkommende Jod- und Brom-Ion gefällt.

1 ccm bzw. 1 g Organ wird mit 10,00 ccm 0,02-n Silbernitratlösung, 5 ccm reinster Salpetersäure (pro analysi Merck) und 2 ccm Perhydrol (halogenfrei) versetzt und so lange in einem Mikrokjeldahlkolben gekocht, bis die Masse vollständig aufgelöst ist (und sich braune Dämpfe entwickeln). Der Kolbeninhalt wird mit destilliertem Wasser quantitativ in ein 25-ccm-Kölbchen gegossen und mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die etwas gelbliche Lösung, in der Silberchloridflocken schwimmen, wird durch ein trockenes, aschefreies Filter oder durch ein gereinigtes, trockenes Glasfilter № 12 G 3/5—7 (Schott und Gen.) filtriert[1], wobei man wieder den ersten ccm Filtrat verwirft.

20 ccm des klaren Filtrates werden in ein Erlenmeyerkölbchen pipettiert und nach Zusatz von 3 ccm Stärke und 0,5 ccm rauchender Salpetersäure nach der unter A1 angegebenen Weise mit 0,02-n Kaliumjodid bis zur Blaufärbung titriert.

Blindversuch und Berechnung werden auch nach der unter A1 angegebenen Weise durchgeführt, nur wird im Blindversuch die Trichloressigsäure weggelassen.

Beleganalysen: Wir setzten zu 1 ccm Schweineserum, welches 4,083 mgr Cl' enthielt, (bestimmt nach Van Slyke und Donleavy und nach der eigenen Methode) 1,778 mgr Cl' hinzu, um nachzuprüfen, ob wir das gesamte Cl' wieder finden würden. Wir fanden zweimal 5,813 mgr Cl. (Theoretisch 5,816.)

---

[1] Ueber die automatische Ueberführung der Flüssigkeit in das Mikrofilter siehe bei E. Tschopp: Mikromethoden zur Bestimmung von Natrium. Helv. Chim. Acta. 8, 893, 1925.

Beleganalysen biologischer Flüssigkeiten und Organe.

mgr. in 100 ccm, bzw. in 100 gr.

	Erste Bestimmung	Zweite Bestimmung		Erste Bestimmung	Zweite Bestimmung
Rinderblut	408,4	412,1	Cystadenoma ser.	407,7	406,1
Schweineserum	403,8	399,4	Hydrocele	381,2	382,4
„	403,8	403,8	Milch: Tapir	98,6	99,5
„	399,4	399,4	„ Kuh	106,4	105,5
Serum (Myositis oss.)	358,5	360,1	Glaskörper, Rind	445,2	445,2
Galle, Rind	216,8	215,1	Eierklar	230,1	230,0
„ „	346,6	345,4	Eigelb	195,2	198,0
Faeces, Mensch	35,1	34,6	Urin, Mensch	380,4	381,2
„ Kaninchen	12,3	12,8	„ Kaninchen	75,3	74,6
Blasengalle, Mensch	85,0	85,7	Fistelgalle, Mensch	340,3	341,2
Hydrops, Gallenblase	366,0	365,1	Zitronensaft	0	0
Kaninchen-Niere	153,6	152,3,	Apfelsaft	0	0
Kaninchen-Leber	109,8	110,3	Kaninchen-Nebenniere	150,1	151,3

Literatur:

Literatur über weitere Chlorbestimmungsmethoden findet sich in dieser Zeitschrift: A. Benedetti-Pichler, Die Fortschritte in der Mikrochemie in den Jahren 1915 bis 1924, Bd. 4, 52, 1926; Bd. 4, 204, 1926; Bd. 5, 38, 1927.

R. Strebinger und Pollak: Die quantitative Mikrobestimmung der Chloride, Bromide, Jodide nebeneinander, Bd. 3, 38, 1925.

E. M. Chamot und C. W. Mason: Microscopic chemical reactions of the acids of chlorine, bromine and jodine. Bd. 5, 85, 1927.

Shun-Ichi Yoshimatsu: Colorimetric method for the determination of inorganic sulphates, inorg. phosphates and chlorides in small amounts of blood. Tohoku journ. 7, 553, 1926.

R. Berg: Eine neue jodometrische Chlorbestimm. Zeitschr. analyt. Chemie. 69. 1 und 342 und 369, 1926.

Rehberg, P. Brandt: The determination of chlorine in blood and tissues by microtitration. Biochem. Journ. 20, 483, 1926.

J. Short and A. Gellis: Blood chloride methods. Journ. biol. chem. 73, 219, 1927.

F H. Smirk: Biochem. Journ. 21, 31, 1927.

Eine neue Mikro-Wismutbestimmung auf gewichtsanalytischem und maßanalytischem Wege.

Von R. Strebinger und W. Zins.

(Aus dem Institut für analytische Chemie an der Technischen Hochschule in Wien.)

Von den in der Literatur angegebenen Makromethoden zur quantitativen Bestimmung des Wismuts, welche vollkommen entsprechende Werte liefern, kommen nur drei in Betracht, nämlich die Bestimmung als Phosphat, als Oxyd und als Metall.[1] Da es für mikroanalytische Methoden aus Zweckmäßigkeitsgründen vorteilhaft ist, Fällungsformen zu wählen, welche keine andere Nachbehandlung als Trocknen erfordern, waren sowohl Phosphat wie Oxyd, bei denen ein Glühen nötig ist,[2] von vornherein ausgeschlossen. Was die Wismutbestimmung als Bi durch Elektrolyse betrifft, so hatten zwei Autoren, L. Kürthi und H. Müller,[3] eine solche ausgearbeitet, deren Ausführung jedoch infolge der ungünstigen Eigenschaften des Wismuts ziemliche Schwierigkeiten bereitet. Da es ein Bestreben bei sämtlichen gravimetrischen mikroanalytischen Methoden ist, den zur Bestimmung gelangenden Stoff als möglichst schweren Komplex abzuscheiden, muß auch aus diesem Grund eine Bestimmung des Wismuts als Metall ungünstig erscheinen.

Neben einigen kolorimetrischen Bestimmungen[4] ist in der Literatur bis jetzt nur eine brauchbare mikroanalytische Methode, das Wismut auf gravimetrischem Wege zu ermitteln, angegeben, nämlich die von R. Strebinger und E. Flaschner[5] ausgearbeitete Bestimmung durch Fällung und Wägung als Wismutpyrogallat ($BiC_6H_3O_3$), welche zwar befriedigende Werte liefert, jedoch eine genaue neutrale Wismutlösung erfordert.

---

[1] L. Moser, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, Ferd. Enke, Stuttgart 1909, S. 52.

[2] L. Moser, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, S. 43.

[3] L. Kürthi u. H. Müller, Biochemische Zeitschrift 149, S. 238.

[4] L. Moser, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, S. 63. u. 64; weiters Mikrochemie, Band IV (1926), S. 119.

[5] Mikrochemie, Bd. V (1927), S. 12.

In dem Lehrbuche „Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie“[6] hat J. Donau eine mikroanalytische Bestimmung des Wismuts als BiOCl angeführt, die jedoch keine guten, sondern stets zu niedrige Werte liefert, wie R. Strebinger in einer nicht veröffentlichten Versuchsreihe nachweisen konnte.[7]

Die Ursache der zu geringen Werte bei der Fällung als BiOCl, trotzdem dieser Niederschlag völlig einheitlich kristallinisch und wasserfrei ausfällt, liegt in dessen relativ leichten Löslichkeit in Säure bei Gegenwart von Cl', so daß die Fällung nicht völlig quantitativ wird und trotz starker Verdünnung stets geringe Anteile Bi in Lösung bleiben und nach erfolgter Filtration im Filtrat mit Na_2S nachgewiesen werden können, wie wir dies an einigen quantitativen Bestimmungen wahrnehmen konnten.

Zu diesen wurden je 10 ccm einer schwach sauren $Bi(NO_3)_3$-Lösung verwendet, deren Gehalt an Wismut durch Fällung als $BiPO_4$ nach der Vorschrift von L. Moser,[8] und durch Eindampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes als Bi_2O_3 bestimmt wurde.

In je 10 ccm wurden gefunden:

a) 0,0994 g $BiPO_4$ = 0,0683$_3$ g Bi
0,0992 g $BiPO_4$ = 0,0682$_0$ g Bi
b) 0,0761 g Bi_2O_3 = 0,0682$_6$ g Bi
0,0760 g Bi_2O_3 = 0,0681$_7$ g Bi

Als richtiger Wert wurde daher ein Gehalt von 0,0682$_4$ g = = 6,824 g/l angenommen.

Die Versuche der Fällung als BiOCl ergaben folgende Resultate: In je 10 ccm wurden gefunden:

0,0846 g BiOCl = 0,0679 g Bi $\triangle$ = — 0,0003 g Bi
0,0845 g BiOCl = 0,0678 g Bi $\triangle$ = — 0,0004 g Bi
0,0842 g BiOCl = 0,0676 g Bi $\triangle$ = - 0,0006 g Bi

Die Fällung wurde durch Zusatz von NH_4Cl zur möglichst schwach sauren $Bi(NO_3)_3$-Lösung und nachfolgendes Verdünnen und Erhitzen vorgenommen.

Das Filtrat zeigte nach vorhergehendem Neutralisieren auf Na_2S-Zusatz schwache Braunfärbung von Bi_2S_3.

---

[6] J. Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, S. 58, sowie F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 154.

[7] Mikrochemie, Bd. V (1927), S. 12, Anmerkung 3.

[8] L. Moser, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, S. 46.

Da außerdem der Faktor $\frac{Bi}{BiOCl} = 0{,}8024$ für eine Mikrobestimmung zu groß ist, wurde diese Fällungs- und Wägungsform als für mikroanalytische Zwecke wenig geeignet erachtet und der Versuch unternommen, das BiOJ als Fällungsform einzuführen, da bei dieser Verbindung ein Faktor $\frac{Bi}{BiOJ} = 0{,}5939$ als sehr günstig erschien.

Jodverbindungen des Wismuts waren außer zu einigen qualitativen Reaktionen[9] auch zu quantitativen, und zwar durchwegs kolorimetrischen Bestimmungen verwendet worden. Ueber die Verwendbarkeit des BiOJ zur quantitativen Bestimmung des Wismuts war jedoch in der einschlägigen Literatur nichts zu finden.

BiOJ ist eine in quadratischen Blättchen kristallisierende, je nach der Korngröße ziegelrote bis kupferrote, metallisch glänzende Verbindung[10] vom Molekulargewicht 351,92 und einem Gehalt an Wismut von 59,39%.

Ueber die Untersuchung des Niederschlages, über seine Eigenschaften und die vorteilhaftesten Fällungsbedingungen wollen wir, um Wiederholungen zu vermeiden, an anderer Stelle anläßlich der Beschreibung der Verwendung von BiOJ in der Makroanalyse berichten.

Gravimetrische Bestimmung.

Zu den nachstehenden Bestimmungen wurde eine Lösung von $Bi(NO_3)_3$ verwendet, deren Titer durch Fällung des Wismuts als $BiPO_4$ und als BiOJ bestimmt worden war und die dann durch Verdünnung in geeichten Meßgefäßen auf eine zu Mikrobestimmungen geeignete Konzentration gebracht wurde.

Titer der unverdünnten Lösung:

25 ccm . . . 0,3337 g $BiPO_4$ = 0,2294 g Bi
25 ccm . . . 0,3866 g BiOJ = 0,2296 g Bi
1 ccm daher $0{,}00918_4$ g Bi
auf das 10fache Volumen verdünnt entsprach
1 ccm . . . $0{,}000918_4$ g Bi = 0,9184 mg Bi

Schon die ersten Versuche, bei deren Ausführung die Erfahrungen, die bei der makroanalytischen Bestimmung gemacht

[9] L. Moser, Die Bestimmungsmethoden des Wismuts, S. 28, sowie Mikrochemie, Bd. 4, S. 39.

[10] Gmelin-Kraut, Handbuch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. III/2, S. 1002—1004.

worden waren, mit, den Arbeitsmethoden der Mikroanalyse entsprechenden geringen Abänderungen angewendet wurden, ergaben richtige Werte und erwiesen die Brauchbarkeit der Methode, das Wismut mikroanalytisch als BiOJ zu bestimmen.

Ausführung der Bestimmung (Arbeitsvorschrift).

In einer mit Chromschwefelsäure gründlich entfetteten Eprouvette wird die schwach HNO_3-saure Lösung von $Bi(NO_3)_3$, deren Volumen 2 bis 2,5 ccm nicht übersteigen soll, mit einem Körnchen festen KJ von Hirsekorngröße versetzt. Dies erfolgt am besten in der Weise, daß man mit einer Pinzette ein Körnchen KJ geeigneter Größe faßt, die die $Bi(NO_3)_3$-Lösung enthaltende Eprouvette aufrecht hält und nun das KJ direkt in die Lösung fallen läßt, ohne daß es die Wände der Eprouvette berührt, da es sonst leicht haften bleibt. Leichtes vorsichtiges Schütteln verteilt beinahe augenblicklich das gelöste KJ in der Flüssigkeit und es fällt bei nicht zu geringen Bi-Mengen (>0,5 mg Bi) sofort ein schwarzer Niederschlag von BiJ_3. Man prüft nun, ob die ursprünglich farblose Flüssigkeit über dem schwarzen Niederschlag infolge Bildung von $KBiJ_4$ bereits gelbe Färbung angenommen hat. Ist das noch nicht der Fall, so setzt man noch ein Körnchen zu und prüft abermals. Der Beginn der Gelbfärbung, der in der Regel bei Wismutmengen bis zu 2 mg Bi nach dem zweiten bis dritten Körnchen erfolgt, ist deutlich zu beobachten, wenn man die Eprouvette leicht neigt und die Flüssigkeit in der dünnen Schicht am Rand gegen das Licht betrachtet. Die überschüssige J'-Konzentration soll möglichst gering gehalten werden, um den Niederschlag leichter zur Abscheidung bringen zu können. Ist die Gelbfärbung eingetreten, so verdünnt man den Eprouvetteninhalt unter gleichzeitigem Abspülen der Wände auf ungefähr 5 ccm und setzt nun die Eprouvette in das als Wasserbad dienende Becherglas ein. Das Wasser im Becherglase darf außen nicht höher, sondern muß um einige Millimeter niedriger stehen als der Eprouvetteninhalt, um beim nachherigen Erhitzen ein Festtrocknen von Niederschlagsteilchen, die an der Oberfläche der Flüssigkeit in der Eprouvette schwimmen, zu vermeiden. Aus demselben Grund ist es auch zweckmäßig, die Eprouvette mit einem umgekehrten Porzellantiegel oder Tiegeldeckel zu bedecken, ist aber bei sorgfältigem Arbeiten nicht unbedingt nötig. Man erhitzt nun das Wasserbad über kleiner, entleuchteter Flamme bis zu ganz langsamem Sieden. Dadurch wird auch der Inhalt

der Eprouvette erwärmt und bei Erreichung der der J'- und H'-Konzentration entsprechenden Temperatur (zirka 55 bis 80°) wandelt sich der schwarze Niederschlag von BiJ_3 in kupferrotes metallisch glänzendes kristallinisches BiOJ um. Die Korngröße des Niederschlages ist wesentlich von der herrschenden J'- und H'-Konzentration oder mit anderen Worten von der durch diese bedingten Löslichkeit als komplexes $KBiJ_4$ abhängig. Nachdem die Umwandlung BiJ_3 zu BiOJ eingetreten ist, fügt man weitere 5 ccm H_2O unter gleichzeitigem Bespülen der Eprouvettenwand zu und erhitzt weiter im Wasserbad, wobei sich der Niederschlag von BiOJ absetzt. Man prüft nun, ob alles Wismut bereits ausgefallen ist. In diesem Fall muß nämlich die Flüssigkeit über dem Niederschlag vollkommen farblos sein. Sollte sie noch eine schwache Gelbfärbung zeigen, so werden noch einige Kubikzentimeter Wasser zugefügt und weiter erhitzt. Ist Farblosigkeit erreicht, so fügt man, um ganz sicher die gesamte Bi-Menge als BiOJ zu fällen und zu vermeiden, daß eventuell Spuren des Niederschlages bei der Abkühlung während der Filtration wieder in Lösung gehen, einen Tropfen Methylorange zu und setzt nun tropfenweise verdünnte Natriumazetatlösung mit 10 bis 12 g CH_3COONa im Liter bis zum Umschlag des Indikators zu. Die Natriumazetatlösung von dieser Konzentration ist nicht lange haltbar, da sich bald Schimmelpilze in ihr zeigen. Es ist daher angezeigt, sich eine Lösung von der 10fachen Konzentration (100 bis 120 g/l), die vollkommen unverändert haltbar ist, herzustellen und diese immer fallweise in einer Mensur annähernd auf das 10fache ihres Volumens zu verdünnen. Die Azidität der ursprünglichen $Bi(NO_3)_3$-Lösung soll so beschaffen sein, daß der Umschlag des Indikators ungefähr nach Zusatz von 2 bis 2,5 ccm eintritt. Es entspricht das einer Säurekonzentration in der noch unverdünnten Bi-Lösung von ungefähr einem bis zwei Zehntel Normalität. Stärkere Aziditäten sind zu vermeiden, da sonst zu starke Verdünnung nötig ist, um quantitatives Ausfallen des Niederschlages zu erzielen. Man spült nun noch einmal mit wenig Wasser die Wände ab und bringt den Niederschlag zur Filtration. Die Filtration erfolgt in einem Filterröhrchen nach Pregl,[11] das man mit einer Asbestfilterschicht versehen, mit Chromschwefelsäure, Wasser und Alkohol gewaschen und bei

[11] F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl. 1923, J. Springer.

105° getrocknet hat. Bei der Filtration ist es zweckmäßig, das Heberröhrchen nicht gleich bis zum Boden der Eprouvette, sondern nur 1,5 bis 2 cm eintauchen zu lassen und in dem Maße, als die Flüssigkeit abgesaugt wird, die Eprouvette zu heben, um ein Festtrocknen der durch die Oberflächenspannung an der Oberfläche der Lösung gehaltenen Niederschlagsteilchen an der Außenseite des Heberröhrchens zu verhindern. Die Filtrationsgeschwindigkeit soll 1 bis 2 Tropfen pro Sekunde betragen. Ist alle Flüssigkeit samt dem Großteil des Niederschlages abgesaugt, so wäscht man einige Male mit kaltem Wasser nach, spült dann die Wände mit Alkohol (95%) nach, wobei sich die letzten Reste des Niederschlages leicht von der Wand ablösen, und bringt diese durch Aufspritzen von abwechselnd Wasser und Alkohol in das Filterröhrchen und saugt ab. Nun wird des Ende des Heberröhrchens, das in das Filterröhrchen eingesetzt war, mit einigen Tropfen Wasser und dann Alkohol abgespült, abgesaugt und hierauf der Inhalt des Filterröhrchens selbst noch einmal mit Alkohol gewaschen, um geringe Reste des Niederschlages, die an der Wand des Röhrchens hängen, ebenfalls auf die Asbestfilterschicht zu bringen. Nach erfolgtem Absaugen wird nun das Filterröhrchen bei 105° getrocknet und gewogen.

Die zu den Bestimmungen verwendeten Mengen der $Bi(NO_3)_3$-Lösung wurden zum Teil mit einer in 0,05 ccm geteilten Mikrobürette von 10 ccm Inhalt, zum Teil mit einer in 0,01 ccm geteilten, 2 ccm fassenden Meßpipette abgemessen. (Resultate S. 172.)

Ist die Azidität der zur Analyse kommenden Wismutlösung höher als n/10 bis 2n/10, so kann die Fällung des Wismuts als BiOJ nicht ohne weiteres vorgenommen werden, da, wie schon oben erwähnt, zu starke Verdünnung nötig wäre, um die Fällung vollständig zu machen. In diesem Falle ist es nötig, die Wismutlösung erst zur Trockne einzudampfen, um die überschüssige HNO_3 zu vertreiben, und den Rückstand in einer Säuremenge aufzunehmen, die der gewünschten Konzentration entspricht. Es sind dies ungefähr 0,1 bis 0,15 ccm einer verdünnten Salpetersäure 1 : 4 (zirka 3n). Diese Säuremenge benötigt bis zum Umschlage des zugesetzten Methylorange 50 bis 70 Tropfen = 2,5 ccm der verdünnten Natriumazetatlösung. Zweckmäßig ist es, mit Hilfe einer Kapillarpipette in einigen Blindversuchen festzustellen, wieviel Tropfen der Säure der genannten Menge Natriumazetatlösung entsprechen. Dieselbe Säure-

Beleganalysen.

I. 1 ccm enthält 0,918$_4$ mg Bi.

ccm	Auswage mg BiOJ	Gefunden mg Bi	Berechnet mg Bi	△ mg Bi
2,00	3,096	1,839	1,837	+ 0,002
2,00	3,090	1,835	1,837	− 0,002
1,90	2,940	1,746	1,745	+ 0,001
2,00	3,094	1,838	1,837	+ 0,001
2,25	3,482	2,068	2,066	+ 0,002
1,92	2,965	1,761	1,763	− 0,002
1,90	2,934	1,743	1,745	− 0,002
1,98	3,060	1,817	1,818	− 0,001
1,93	2,984	1,772	1,772	± 0,000
1,02	1,579	0,938	0,937	+ 0,001
1,00	1,548	0,919	0,918	+ 0,001
0,51	0,787	0,467	0,468	− 0,001
0,50	0,770	0,457	0,459	− 0,002
0,52	0,808	0,480	0,478	+ 0,002

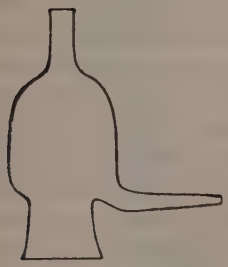
II. 1 ccm enthält 0,092 mg Bi.

ccm	Auswage mg BiOJ	Gefunden mg Bi	Berechnet mg Bi	△ mg Bi
5,00	0,769	0,457	0,459	− 0,002
4,00	0,623	0,370	0,368	+ 0,002
3,50	0,540	0,321	0,321	± 0,000
3,00	0,463	0,275	0,276	− 0,001
2,00	0,312	0,185	0,184	+ 0,001
1,00	0,153	0,091	0,092	− 0,001
0,50	0,079	0,047	0,046	+ 0,001

menge wird zum Aufnehmen des eingedampften Rückstandes von $BiONO_3$ verwendet.

Das Eindampfen wird in demselben Gefäß vorgenommen, in dem nachher die Fällung als BiOJ erfolgen soll und geschieht durch Erhitzen der Eprouvette im Wasserbad bei gleichzeitigem Aufblasen eines filtrierten Luftstromes. Zu den ersten Versuchen wurde eine Eprouvette mit eingeschliffenem Stöpsel verwendet, der ein seitlich angesetztes Glasrohr zum Absaugen und eine zentrale

Oeffnung am Scheitel hatte, in welche ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr eingeschliffen war, das zirka 1 cm über der Oberfläche der zum Verdampfen kommenden Flüssigkeit mündete. Die ganze Apparatur wurde nun in einen Glaskolben eingesetzt, dessen Hals um ein geringes weiter war als der äußere Durchmesser der Fällungseprouvette und der zur Hälfte mit destilliertem



1/2 der nat. Größe

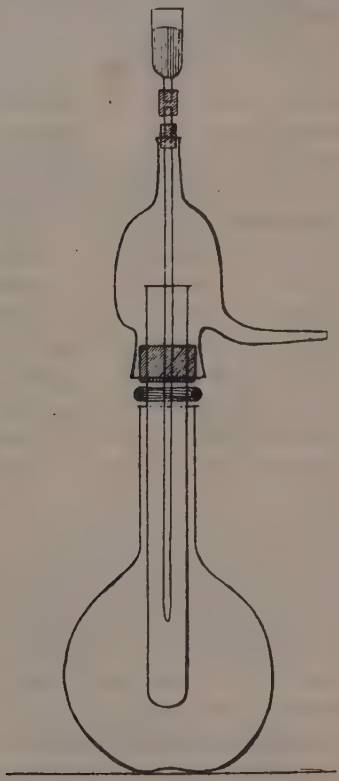


Fig. 1

Wasser gefüllt war, das nun zu langsamem Sieden erhitzt wurde. Wurde nun an dem seitlichen Ansatz des Stöpsels schwach evakuiert, so wurde dadurch durch das eingeschliffene Glasrohr, das an seinem oberen Ende ein Luftfilter trug, Luft eingesaugt, die an der Oberfläche der zur Verdampfung kommenden Flüssigkeit eine schwache Einbuchtung hervorrief und die Dämpfe dauernd abführte. Es zeigte sich nun, daß das Arbeiten mit dem

beschriebenen Apparat wohl gute Resultate lieferte, daß der Apparat selbst jedoch in verschiedener Hinsicht verbesserungsbedürftig war. So war infolge der durch den Schliff bedingten größeren Wandstärke die Wärmeübertragung von dem Wasserbad auf den zu verdampfenden Inhalt der Eprouvette keine sehr günstige. Außerdem erwies es sich als Nachteil, daß die verdampfte Flüssigkeit Gelegenheit hatte, sich zum allerdings geringen Teil an den aus dem Wasserbad herausragenden Teilen zu kondensieren und wieder zurückzufließen. Dadurch war eine Verlängerung der Abdampfdauer gegeben. Es erschien auch von Vorteil, jede gewöhnliche Eprouvette zum Eindampfen verwenden zu können und nicht auf eine bestimmte Apparatur angewiesen zu sein. Aus diesen Gründen wurden nachstehende Abänderungen vorgenommen. Die zum Eindampfen gelangende Flüssigkeit befand sich in einer Eprouvette aus Jenenser Glas, in Umfang und Wandstärke von gewöhnlichen Dimensionen. Die Eprouvette trug ungefähr 2 cm unter dem Rand ein zirka 1 cm breites Stück weiten Kautschukschlauch von beiläufig 3 mm Wandstärke aufgesteckt. Ueber die Oeffnung der Eprouvette wurde nun ein glockenartiges Glasgefäß geschoben, dessen Durchmesser zirka 4 cm war und das sich unten zu einem sich ganz langsam konisch erweiternden Tubus, dessen untere Oefnung dem Durchmesser des über die Eprovette geschobenen Schlauches entsprach und oben zu einer Oeffnung von zirka 0,5 cm Durchmesser zum Einführen des zu einer Spitze ausgezogenen Glasrohres, durch das die Luft eingesaugt wurde, verengte (Figur 1). Knapp über der unteren Verengung befand sich seitlich ein etwas nach unten gebogenes Ansatzrohr, durch das abgesaugt werden konnte. Nun wurde ein mit einem Luftfilter versehenes Glasrohr mit Hilfe eines Stückchens Kautschukschlauch in die obere Oeffnung eingesteckt und so weit verschoben, daß die Spitze ungefähr 1 cm über der Flüssigkeitsoberfläche mündete. Die Eprouvette wurde nun unter Zwischenlegung eines Glasringes (der jedoch nicht vollkommen geschlossen war, sondern an einer Stelle eine Unterbrechung zeigte, um den Dämpfen des Wasserbades leichteren Austritt zu gestatten) auf einen zur Hälfte mit Wasser gefüllten Kolben von entsprechender Halsweite aufgesetzt, das Wasser zu langsamem Sieden erhitzt und schwach abgesaugt. Nach ungefähr 15 bis 20 Minuten ist die Wismutlösung, deren ursprüngliches Volumen nicht über 2,5 bis 3 ccm betragen soll, unter Hinterlassung eines weißen Rückstandes von $BiONO_3$ zur Trockne eingedampft. Das

Absaugen wird nun unterbrochen, die Eprouvette aus dem Wasserbad gehoben und nach dem Herausziehen des Glasrohres der Aufsatz vorsichtig abgenommen und die Eprouvette außen abgewischt. Nun bringt man mit Hilfe der Kapillarpipette die vorher ermittelte Menge HNO_3 1 : 4, ohne die Wand zu benetzen auf den Boden der Eprouvette und bringt nun durch vorsichtiges Neigen und Drehen der Eprouvette den Rückstand von $BiONO_3$ in Lösung. Ist diese eingetreten, so verdünnt man durch tropfenweises Zufließenlassen von Wasser bis auf zirka 1 bis 1,5 ccm und fällt nun das Wismut auf die beschriebene Weise als BiOJ.

Resultate.

ccm	Auswage mg BiOJ	Gefunden mg Bi	Berechnet mg Bi	△ mg Bi
1,50	2,314	1,374	1,377	— 0,003
1,50	2,318	1,377	1,377	± 0,000
1,50	2,322	1,379	1,377	+ 0,002
1,50	2,317	1,376	1,377	— 0,001
1,50	2,323	1,380	1,377	+ 0,003
1,50	2,316	1,375	1,377	— 0,002
1,50	2,322	1,379	1,377	+ 0,002
1,50	2,317	1,376	1,377	— 0,001

Sollte trotz sorgfältigster Reinigung der Eprouvette durch gründliches Ausdämpfen und Waschen mit Chromschwefelsäure es doch manchmal vorkommen, daß sich geringe Anteile BiOJ an der Wand festsetzen, die nachher durch Waschen mit Wasser und Alkohol nicht abzulösen sind, so gibt es zwei Möglichkeiten, diese Reste auf das Filter zu bringen.

1. Nachdem man die Hauptmenge des Niederschlages auf das Filter gebracht und mit Wasser und Alkohol einige Male gewaschen hat, saugt man die Eprouvette und den aufsteigenden Teil des Heberröhrchens leer, unterbricht nun das Absaugen und hebt das Heberröhrchen, ohne seine Verbindung mit dem Filterröhrchen und der Saugflasche zu lösen, aus der Eprouvette. In diese werden nun 0,2 bis 0,3 ccm Wasser, ein Tropfen HNO_3 und ein Körnchen KJ gebracht und durch Neigen und Drehen die an der Wand hängenden Teilchen von BiOJ gelöst. Die Niederschlagsreste lösen sich beinahe augenblicklich mit gelber Farbe. Es wird nun auf zirka 5 ccm ver-

dünnt, im Wasserbad erhitzt, zur Sicherheit noch weitere 3 bis 4 ccm Wasser zugefügt und wieder erhitzt. Der in Lösung gegangene Niederschlag fällt dabei wieder quantitativ als BiOJ aus. Ein Neutralisieren der geringen Säuremenge ist nicht nötig. Der meist mit freiem Auge kaum wahrnehmbare Niederschlag wird nun zu der Hauptmenge auf das Filter gebracht, einige Male mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, das Röhrchen nun abgenommen, getrocknet und gewogen.

Resultate.

ccm	Auswage mg BiOJ	Gefunden mg Bi	Berechnet mg Bi	△ mg Bi
1,50	2,317	1,376	1,377	− 0,001
1,50	2,323	1,380	1,377	+ 0,003

2. Wie bei 1. wird die Hauptmenge des Niederschlages abgesaugt, mit Wasser und dann Alkohol gewaschen. Nun wird in die Eprouvette, ohne das Heberröhrchen zu entfernen, 1 ccm Alkohol gebracht und die an der Wand hängenden Reste BiOJ mit dem Federchen nach Pregl abgerieben. Der Niederschlag sitzt nur ganz locker, so daß ein leichtes Ueberstreichen genügt, um ihn abzulösen. Das Federchen wird nun mit Alkohol gut abgespült, der Niederschlagsrest auf das Filter gehebert und die Eprouvette einige Male mit Alkohol ausgespült. Die weitere Behandlung des Niederschlages ist die gewöhnliche.

Resultate.

ccm	Auswage mg BiOJ	Gefunden mg Bi	Berechnet mg Bi	△ mg Bi
1,50	2,320	1,378	1,377	+ 0,001
1,50	2,315	1,375	1,377	− 0,002

Wie aus den angeführten Analysenresultaten ersichtlich ist, ist die mikroanalytische gravimetrische Bestimmungsmethode des Wismuts als BiOJ bei Mengen von zirka 2 bis 0,5 mg Bi sehr gut brauchbar.

Versuche, geringe Mengen Wismut maßanalytisch zu bestimmen.

In Hinblick auf die große Bedeutung, die Wismutpräparaten in der Medizin als Heilmittel zukommt, erschien es wünschenswert, eine Methode auszuarbeiten, um unabhängig von der nicht überall zur Verfügung stehenden Mikrowage, Bestimmungen des Wismuts ausführen zu können. In erster Linie kommen maßanalytische Methoden in Betracht, da diese außer dem Vorteil der raschen Durchführbarkeit ohne Wage, auch noch die Möglichkeit der Vornahme von Serienanalysen bieten.

I. Versuche der Rücktitration des überschüssigen Jodjons.

Als erster Versuch wurde die Rücktitration der zur Fällung des Wismuts als BiOJ zugesetzten überschüssigen J' als freigemachtes Jod erwogen. Um über die Verwendbarkeit dieser Methode zu entscheiden, wurde in 5 ccm einer zirka n/200 KJ-Lösung das Jod mit $KJO_3 + H_2SO_4$ in Freiheit gesetzt, dann nach Vollendung der Reaktion mit $NaHCO_3$ alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Jod mit n/200 As_2O_3-Lösung titriert. Es ergaben sich aber dabei keine brauchbaren Werte, da die Lösung, in der das Jod freigemacht wurde, nachher keine J' mehr enthält und infolge der geringen Löslichkeit von freiem Jod in J'-freiem Wasser dauernd J_2-Dämpfe aus der Lösung entwichen, so daß die bei der Titration erhaltenen Resultate je nach der zwischen dem Freimachen des J_2 und der Titration liegenden Zeit ganz erheblich untereinander differierten.

5 ccm n/200 KJ-Lösung verbrauchten zur Titration des freigemachten J_2

1. bei sofortiger Titration nach dem $NaHCO_3$-Zusatz
   4,50 ccm
   4,49 ccm
2. nach 5 Minuten
   3,91 ccm
3. nach 15 Minuten nur mehr
   2,67 ccm n/200 As_2O_3-Lösung [12].

In der Luftschicht über der Flüssigkeit war Jod sowohl durch Blaufärbung eines Tropfens Stärkelösung als auch durch ziemlich intensiven Geruch deutlich nachweisbar.

[12] Vgl. auch J. Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, Bergmann, München, S. 18.

Bei Versuchen, das J_2 durch Zusatz von Alkohol zur Lösung an dem Entweichen zu hindern, zeigte sich, daß sich erst bei einer Alkoholkonzentration die der vierfachen Menge Alkohol in bezug auf das das KJ gelöst enthaltende Wasser entsprach, in den Dämpfen kein J_2 mehr nachweisen ließ. Bei dieser hohen Alkoholkonzentration benötigte die Beaktion $5\,KJ + KJO_3 + Säure = 6\,J$ infolge der viel schwächeren Jonisation bedeutend längere Zeit, um zum Endpunkte zu gelangen.

5 ccm n/200 KJ-Lösung, mit 1 ccm n 10 KJO_3-Lösung und 25 ccm Alkohol versetzt und mit 5 Tropfen verdünnter H_2SO_4 angesäuert, verbrauchten, wenn das Neutralisieren mit $NaHCO_3$ und die Titration

a) einige Minuten nach Säurezusatz erfolgte,
4,45 ccm
b) nach 15 Minuten
4,68 ccm
c) nach 30 Minuten
4,71 ccm As_2O_3-Lösung.

Außerdem können bei diesen hohen Alkoholkonzentrationen bereits Fällungen der gelösten Salze auftreten. Diese Methode erwies sich daher als unbrauchbar.

II. Versuche, das an Bi gebundene Jod im BiOJ maßanalytisch zu bestimmen.

Wird BiOJ bei Luftzutritt oder besser im Sauerstoffstrom auf Rotglut erhitzt [13], so gibt es alles Jod ab und verwandelt sich dabei in Bi_2O_3. Diese Eigenschaft des BiOJ wurde zur Grundlage einer maßanalytischen Bestimmung des Wismuts gemacht.

Zur Titration des J_2 wurde erst n/200 As_2O_3-Lösung, dann, da sich diese als zu konzentriert erwies, n/1000 As_2O_3-Lösung angewendet. Es zeigte sich aber bald, daß der Titer dieser letzteren infolge der Luftoxydation ziemlich rasch abnahm. (Innerhalb von 14 Tagen um 3% seines Wertes.) Aus diesem Grunde wurde vorerst der Titer der As_2O_3-Lösung vor jeder Versuchsreihe bestimmt, später aber statt der arsenigen Säure nur mehr $\frac{n}{1000}$ $Na_2S_2O_3$-Lösung verwendet, deren Titer sich als gut haltbar erwies und nach 14 Tagen noch keine meßbare Veränderung zeigte. Zur Stellung des Titers wurde reinstes KJO_3 verwendet, und zwar wurde von diesem zur Vermeidung aller Wägefehler eine größere Menge eingewogen,

[13] J. B. 1880, S. 230–231.

in einem geeichten Meßkolben auf ein Liter verdünnt und von dieser Lösung mittels einer geeichten Pipette ein aliquoter Teil (10 bzw. 1 ccm) zur Bestimmung verwendet. Beim Stellen der As_2O_3-Lösung war nach dem Freimachen des Jods durch KJO_3, KJ und Säure ein Alkalischmachen mit $NaHCO_3$ nötig, mit $Na_2S_2O_3$ dagegen wurde direkt in die saure Lösung titriert.

Die ersten Versuche, das Jod aus dem BiOJ durch Erhitzen freizumachen, wurden in einem gewöhnlichen Filterröhrchen vor-

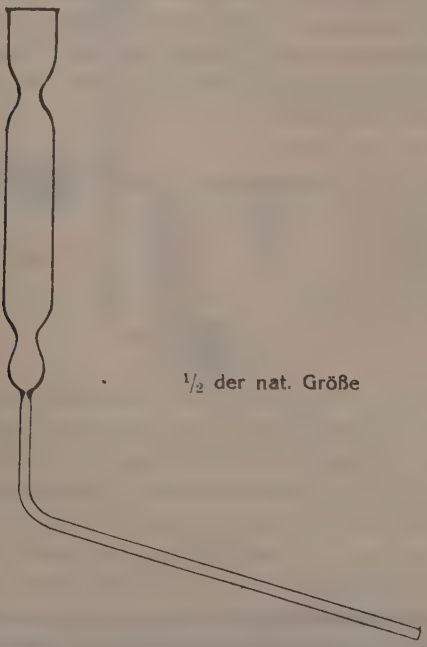


Fig. 2. Das Destillations-Filterröhrchen.

genommen. Eine bestimmte Menge Wismut wurde auf die beschriebene Art als BiOJ gefällt, abfiltriert und getrocknet. Das Filterröhrchen wurde nun aufrecht aufgestellt und seitlich erhitzt. Sein unteres Ende tauchte in ein Schälchen mit 10 ccm 3%iger KJ-Lösung. Während des Erhitzens wurde aus einem Gasometer ein langsamer Luftstrom durchgeleitet. Die Versuche erwiesen die völlige Unbrauchbarkeit dieser Anordnung, da infolge der unvermeidlichen Erwärmung der Kautschukstöpsel, mittels dem das Lufteinleitungs-

röhrchen dem Filterröhrchen aufgesetzt war, sich zu zersetzen begann, und die Dämpfe erhebliche Mengen J_2 verbrauchten. Auch ließ sich die zur völligen Zersetzung nötige Temperatur wegen des früher eintretenden Weichwerdens des Glases nicht erreichen.

Es wurde nun eine neue Form des Filterröhrchens konstruiert — das Destillationsfilterröhrchen — wodurch es

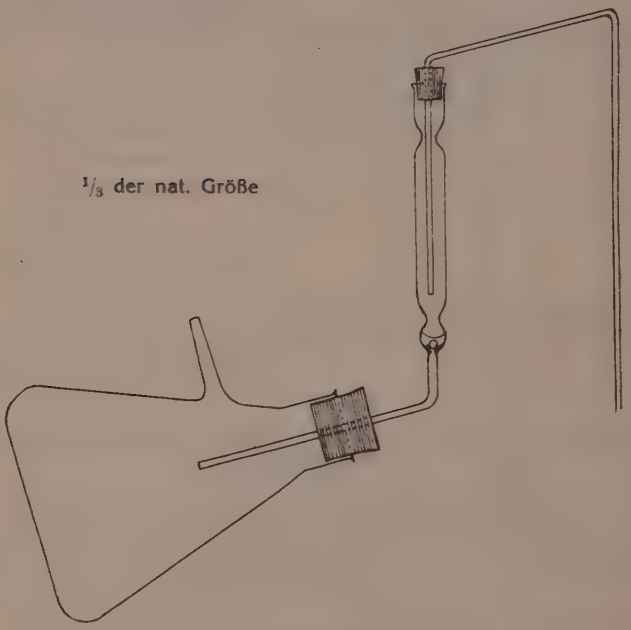


Fig. 3.

möglich wird, den Niederschlag durch einen Brenner in gewöhnlicher Weise zu erhitzen, ein Heißwerden des Kautschuks zu vermeiden und trotz der wagrechten Lage des Röhrchens während des Erhitzens die Joddämpfe in eine KJ-Lösung einleiten zu können. Zu diesem Zweck wurde der obere, weitere Teil des Filterröhrchens auf zirka 12 cm verlängert und auf 1 cm inneren Durchmesser erweitert und der untere Teil des Röhrchens ebenfalls verlängert und zirka 3 bis 4 cm nach der Verengung um 75 bis 80° abgebogen (Figur 2). Im oberen Teil, zirka 2 cm unter dem Rand des Filterröhrchens, befand sich eine Verengung, die etwas weiter war als der äußere Durchmesser des Heberröhrchens, um dieses in zentraler Lage zu er-

halten und ein freies Abtropfen der zur Filtration kommenden Lösung auf die Filterschicht zu erzielen. Außerdem diente diese Verengung dazu, an dieser Stelle eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit der Luft hervorzurufen, wodurch geringe Jodmengen, die manchmal in den Raum vor der Asbestschicht gelangen, am weiteren Zurücksteigen gehindert und durch den Luftstrom zurückgetrieben wurden und ebenfalls zur Absorption kamen. Als Material wurde vorerst Jenenser Hartglas verwendet, später ausschließlich Destillationsfilterröhrchen aus Quarzglas. Die Asbestschicht wurde ursprünglich auf die gewöhnliche Weise hergestellt, doch erwiesen sich einige Abänderungen als nötig, die weiter unten beschrieben werden sollen. Um bei der Herstellung der Asbestschicht den oberen Teil des Röhrchens senkrecht stellen zu

Fig. 4.

können, war es nötig, die Saugflasche um 75 bis 80° gegen die normale Stellung entsprechend der Abbiegung des unteren Teiles des Filterröhrchens zu neigen und in diese Stellung mittels Klammer und Muffe einzuspannen. Das Filterröhrchen wurde nun mit dem abgebogenen Teil mit Hilfe eines durchbohrten Kautschukstöpsels auf die geneigte Saugflasche gesetzt (Figur 3), nun die Asbestschicht hergestellt und diese mit HCl, Wasser, Chromschwefelsäure, dann mehrere Male mit Wasser durch Vollfüllen bis zum oberen Rand gewaschen. Nun wurde, ohne das Röhrchen vorher zu trocknen, der inzwischen gefällte Niederschlag von BiOJ mit Hilfe eines Heberröhrchens auf die Asbestschicht gebracht. Dieses Heberröhrchen unterscheidet sich von dem bei der gewichtsanalytischen Bestimmung im Pregl'schen Filterröhrchen gebrauchten durch seine entsprechende Verlängerung des kürzeren Schenkels. Der kleine durchbohrte Kautschukstöpsel mittels dem das Heberröhrchen dem Filterröhrchen aufgesetzt wurde, wurde so weit hinaufgeschoben, daß das durch die obere Verengung des Filterröhrchens zentral gehaltene Heberröhrchen 2 bis 2,5 cm über der Asbestschicht frei

endete. Nach vollendeter Filtration, Waschen mit Wasser und Alkohol und schließlichem Abspülen seiner Innenwand mit etwas Alkohol wurde das Filterröhrchen bei 105 bis 110° unter gleichzeitigem Durchsaugen eines staubfreien Luftstromes im Regenerierungsblock getrocknet. Nun wurde das Filterröhrchen horizontal eingespannt und ein trockener Luftstrom aus einem Gasometer durchgeleitet. Zu diesem Zwecke wurde ein durchbohrter Stöpsel dem Filterröhrchen aufgesetzt, durch den ein Glasrohr gesteckt war. Es zeigte sich, daß ein, an seiner kleineren Schnittfläche porenloser Korkstöpsel einem Kautschukstöpsel vorzuziehen war, da Kautschuk im gegebenen Fall geringe Jodmengen absorbierte. Das Glasröhrchen war mittels eines Kautschukschlauches mit einer kleinen mit H_2SO_4 gefüllten Waschflasche und weiter mit dem mit Luft gefüllten Gasometer verbunden. Zwischen der Waschflasche und dem Einleiterröhrchen war in den Luftstrom jedoch noch ein Dreiwegstück in T-Form aus Glas eingeschaltet, dessen drittes Ende mit einer Kautschukklappe verschlossen war (Figur 4). Der Zweck dieser Vorrichtung soll weiter unten beschrieben werden. Knapp vor dem Dreiwegstück war ein Schraubenquetschhahn angebracht, um die Strömungsgeschwindigkeit der Luft genau regulieren zu können. Es wurde nun ein langsamer Luftstrom von zirka 1 bis 2 Blasen pro Sekunde durchgeleitet. (Das Einleitrohr in der als Blasenzähler dienenden Waschflasche hatte einen inneren Durchmesser von zirka 2 mm). Nun wurde die Apparatur nach der Waschflasche auf ihre Dichtheit geprüft, indem man das offene Ende des Filterröhrchens zuhielt. Bei entsprechender Dichtheit mußte das Aufsteigen der Blasen in der Waschflasche nach kurzer Zeit vollkommen aufhören. War das der Fall, so wurde nun das Ende des Filterröhrchens in ein Gefäß mit KJ-Lösung eintauchen gelassen. Bei den ersten Versuchen wurde dazu eine enge Eprouvette und eine 3%ige KJ-Lösung verwendet, um eine zirka 5 bis 7 cm hohe Flüssigkeitsschicht von der jodhältigen Luft durchstreichen zu lassen und so völlige Absorption des Jods zu erzielen. Es zeigte sich jedoch, daß dies nicht nötig ist und daß bei Anwendung einer 5%igen KJ-Lösung alles Jod auch dann sicher absorbiert wird, wenn man das Filterröhrchen direkt in ein 50 ccm fassendes Titrierkölbchen, das mit 10 ccm der KJ-Lösung beschickt ist, zirka 0,5 cm tief eintauchen läßt, vorausgesetzt, daß der Luftstrom nicht zu rasch durchgeleitet wird. Auf diese Weise erspart man ein nachheriges Umleeren des Eprouvetteninhaltes in ein

Titrierkölbchen, wodurch eine Fehlerquelle durch mögliche Verluste gegeben ist. Nun wurde mit kleiner, nichtleuchtender Flamme das Filterröhrchen an jener Stelle, an der sich innen die Asbestschicht mit dem Niederschlag befand, vorsichtig erhitzt. Der Niederschlag von BiOJ, der ursprünglich kupferrot ist, färbt sich erst schwarz, dann unter Jodabscheidung und nach Bildung einer rotbraunen Zwischenphase gelblichweiß, um sich schließlich unter weiterer Jodabgabe in in der Hitze bräunlichgelbes Bi_2O_3 umzulagern. Diese letzte Umwandlung erfolgt erst bei ziemlich hoher Temperatur. Das aus dem BiOJ frei gewordene Jod wurde durch den ständigen langsamen Luftstrom weitergeführt und schlug sich an den kälteren Teilen des Rohres hinter der Verengung entweder in Form von großen blauschwarzen Kristallen oder als dunkelbrauner bis schwarzer Anflug nieder. Nur ganz geringe Mengen, entsprechend dem geringen Dampfdruck des Jods bei gewöhnlicher Temperatur, verblieben in dem Luftstrom und gelangten so bis in den vorgelegten Titrierkolben, wo sie von der KJ-Lösung zur Gänze absorbiert wurden. Es kam manchmal vor, daß, wenn zu rasch erhitzt wurde, geringe Jodmengen zurückstiegen und der Luft im Filterröhrchen vor der Asbestschicht eine ganz schwache Violettfärbung erteilten. Es wurde deshalb nach erfolgter Zersetzung des BiOJ auch der vordere Teil des Filterröhrchens bis zur oberen Verengung vorsichtig und mit kleiner Flamme erhitzt, um so geringe Mengen Jod, die sich möglicherweise hier niedergeschlagen hatten, zu verdampfen und durch den dauernden langsamen Luftstrom zu verdrängen. Schließlich wurde noch das im verengten Teile des Röhrchens hinter der Asbestschicht abgeschiedene Jod durch Erhitzen mit kleiner Flamme unter das Knie des Röhrchens bis knapp über die Stelle, bis zu der der Hals des Titrierkölbchens reicht, getrieben und nun die ganze Apparatur im langsamen Luftstrom erkalten gelassen. Die Hauptmenge Jod befand sich noch in fester Form an der Innenseite des nach unten abgebogenen Teiles des Filterröhrchens, während nur geringe Anteile bis zur Absorption durch die KJ-Lösung gelangt waren und dieser dadurch eine schwache Gelbfärbung erteilt hatten. Um das gesamte Jod nun in Lösung zu bringen, war es nötig, die KJ-Lösung im unteren Teil des Filterröhrchens aufzusaugen und mit ihr die innere Wand abzuspülen. Dies erfolgte in der Weise, daß man zuerst mittels des Schraubenquetschhahns die Frequenz des Luftstromes auf zirka 1 Blase in 2 Sekunden herabsetzte und nun die Kautschukkappe, mit welcher

die dritte Oeffnung des in den Luftstrom eingeschalteten T-Stückes verschlossen war, langsam zusammendrückte. Dadurch entwich etwas Luft. Wenn nun der Druck auf den Kautschukverschluß vorsichtig vermindert wurde, so zeigte dieser das Bestreben, infolge seiner Elastizität seine ursprüngliche Form wieder anzunehmen. Dadurch entstand ein geringer Unterdruck im Filterröhrchen und die KJ-Lösung wurde emporgesaugt und durch diese das Jod an den Wänden gelöst. Zusammendrücken und Entspannenlassen wurden nun noch einige Male wiederholt, wobei stets die KJ-Lösung um einige Millimeter höher aufgesaugt wurde als das vorhergehende Mal, bis alles Jod von der Wand gelöst war. Nachdem nach dem letzten Aufsaugen die KJ-Lösung wieder zurück ins Kölbchen gefallen war und wieder Luftbläschen in langsamer Folge entwichen, wurde das Kölbchen gesenkt und entfernt und an seine Stelle ein Schälchen mit zirka 2 ccm KJ-Lösung derselben Konzentration gestellt, diese im Röhrchen auf dieselbe Weise wie früher zweimal bis zum Knie aufgesaugt und wieder zurückfließen gelassen, nun diese Lösung zur Jodlösung ins Titrierkölbchen gebracht, dann Schälchen und Röhrchen noch einmal mit einigen Tropfen Wasser gewaschen und auch diese der Hauptmenge beigefügt, und endlich das freie Jod titriert. Das Röhrchen selbst, in dem auf der Asbestschicht nun ein dünner Belag von Bi_2O_3 geblieben war, wurde nun einige Male mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter HCl, dann einmal mit Wasser, dann mit Chromschwefelsäure und schließlich mehrere Male mit Wasser gewaschen und war nun, ohne daß ein vorhergehendes Trocknen nötig gewesen wäre, zur nächsten Bestimmung bereit.

Resultate.

Je 1,50 ccm $Bi(NO_3)_3$-Lösung entsprachen:

1,24 ccm As_2O_3-Lösung = 1,327 mg Bi △ = — 0,050 mg Bi

1,25 ccm As_2O_3-Lösung = 1,338 mg Bi △ = — 0,039 mg Bi

1,24 ccm As_2O_3-Lösung = 1,327 mg Bi △ = — 0,050 mg Bi

1 ccm As_2O_3 = 0,650 mg J.

Versuche, bei denen die Luft nicht getrocknet wurde, sondern einen hohen Feuchtigkeitsgehalt behielt, da in die Waschflasche nicht H_2SO_4, sondern nur destilliertes Wasser gefüllt worden war, ergaben fast dieselben Resultate. Je 1,50 ccm Bi-Lösung entsprachen:

1,24 ccm As_2O_3-Lösung = 1,327 mg Bi △ = — 0,050 mg Bi
1,26 ccm As_2O_3-Lösung = 1,349 mg Bi △ = — 0,028 mg Bi
1,24 ccm As_2O_3-Lösung = 1,327 mg Bi △ = — 0,050 mg Bi
1,25 ccm As_2O_3-Lösung = 1,338 mg Bi △ = — 0,039 mg Bi

Die Resultate fielen durchwegs zu nieder aus, und zwar um durchschnittlich 5%. Das rührte davon her, daß infolge des früher eintretenden Weichwerdens des Glases das BiOJ nicht bis auf die zu seiner völligen Zersetzung nötige Temperatur erhitzt werden konnte, so daß immer noch geringe Jodmengen im Bi_2O_3 zurückblieben.

Es wurden nun Versuche angestellt, ob nicht durch Anwendung von Sauerstoff an Stelle der Luft die völlige Zersetzung beschleunigt werden könnte. Zu diesem Zwecke wurden zuerst Blindversuche unter denselben Bedingungen wie bei der Zersetzung des BiOJ gemacht, um festzustellen, ob es durch die Einwirkung des Sauerstoffes auf die vorgelegte neutrale KJ-Lösung nicht zu einer Jodabscheidung aus dieser käme, wodurch eine Fehlerquelle gegeben wäre. Die Blindversuche verliefen absolut negativ, das heißt, es ließ sich beim nachherigen Zusatz von Stärkelösung zur KJ-Lösung nicht die geringste Blaufärbung erkennen.[14] Allerdings darf die verwendete KJ-Lösung nicht im geringsten sauer sein. Da es nun häufig vorkommt, daß sich im käuflichen KJ geringe Mengen freie HJ befinden, was einige Male dadurch nachgewiesen werden konnte, daß sich in der KJ-Lösung nach Zusatz völlig neutraler KJO_3-Lösung und etwas Stärkelösung nach einiger Zeit eine nicht unbeträchtliche Blaufärbung zeigte (die nicht nur von der CO_2 der Luft herrührte, wie dies Parallelversuche mit reinstem KJ, bei denen die Blaufärbung erst nach viel längerer Zeit auftrat, zeigten), erwies es sich als angezeigt, der 5%igen KJ-Lösung, die zum Auffangen des freigemachten Jods verwendet wurde, so viel $NaHCO_3$ zuzusetzen, daß einige Tropfen dieser Lösung, mit einem Tropfen Methylrot versetzt, den Indikator zum Umschlag nach Gelb brachten. (Ungefähr eine Messerspitze $NaHCO_3$ für 100 ccm 5%iger KJ-Lösung.)

Um die Ablesefehler, die bei den geringen Mengen der verbrauchten n/200 As_2O_3-Lösung immerhin ins Gewicht fielen, zu reduzieren, wurde an Stelle der n/200 As_2O_3-Lösung eine n/1000

[14] Vgl. dazu Ladenburg u. Quasig, B. B. 34 (1901), S. 1184.

verwendet, die aus der ersteren durch Verdünnung in geeichten Gefäßen hergestellt worden war.

Resultate.

I. Im trockenen Sauerstoffstrom geglüht, ergaben sich bei Anwendung von je 1,50 ccm Bi-Lösung folgende Werte:

1,25 ccm n/200 As_2O_3-Lösung = 1,338 mg Bi Δ = — 0,039 mg Bi
6,27 ccm n/1000 As_2O_3-Lösung = 1,342 mg Bi Δ = — 0,035 mg Bi
6,26 ccm n/1000 As_2O_3-Lösung = 1,340 mg Bi Δ = — 0,037 mg Bi

Blindversuche negativ.

II. Resultate bei Anwendung eines feuchten Sauerstoffstromes. Je 1,50 ccm Bi-Lösung ergaben:

6,27 ccm n/1000 As_2O_3-Lösung = 1,342 mg Bi Δ = — 0,035 mg Bi
6,25 ccm n/1000 As_2O_3-Lösung = 1,338 mg Bi Δ = — 0,039 mg Bi
6,27 ccm n/1000 As_2O_3-Lösung = 1,342 mg Bi Δ = — 0,035 mg Bi
6,25 ccm n/1000 As_2O_3-Lösung = 1,338 mg Bi Δ = — 0,039 mg Bi

Blindversuch negativ.

Da im Hartglasröhrchen die völlige Zersetzung des BiOJ infolge zu niedriger Temperatur nicht möglich war, wurden nun Versuche in einem von der Firma Heraeus in Hanau hergestellten Quarzglasröhrchen gemacht.

Da es sich gezeigt hatte, daß der Titer der As_2O_3-Lösung nicht konstant blieb, sondern langsam abnahm, wurde bei diesen Versuchen an ihrer Stelle eine n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung verwendet. Die Herstellung dieser Lösung wurde analog einer Vorschrift von Wintersteiner[15] zur Bereitung einer 4n/100 $Na_2S_2O_3$-Lösung vorgenommen. 10 ccm einer gealterten filtrierten n/10 $Na_2S_2O_3$-Lösung wurden mit ausgekochtem destilliertem Wasser nach Zusatz von 0,2 g Na_2CO_3 auf 1 Liter aufgefüllt. Der Titer wurde nach dreitägigem Stehenlassen mittels KJO_3 gestellt. 29,501 mg KJO_3 wurden auf 1 Liter aufgefüllt und von dieser Lösung je 10 ccm mit KJ und H_2SO_4 versetzt. Das ausgeschiedene Jod entsprach 8,33, 8,32, 8,33, 8,31 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung.

Der Titer der letzteren betrug daher 0,1261 mg J/ccm, bzw. auf Wismut gerechnet 0,2077 mg Bi/ccm (1 mg J = 1,647 mg Bi).

Die ersten Bestimmungen im Quarzglasröhrchen unter denselben Bedingungen wie bei den früheren Versuchen, nur mit dem Unterschiede, daß der Niederschlag im Röhrchen im Sauer-

[15] Mikrochemie, Bd. 4, S. 161.

stoffstrom mit der vollen rauschenden Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt werden konnte, ergaben folgende Resultate.

Je 1,50 ccm $Bi(NO_3)_3$-Lösung entsprachen:

6,61 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 1,373 mg Bi Δ = — 0,005 mg Bi
6,59 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 1,368 mg Bi Δ = — 0,010 mg Bi
6,60 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 1,371 mg Bi Δ = — 0,007 mg Bi
6,62 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 1,375 mg Bi Δ = — 0,003 mg Bi

Da die Titration mit $Na_2S_2O_3$-Lösung in saurer Lösung vorgenommen werden muß, wurde die jodhaltige KJ-Lösung vor dem Titrieren mit einigen Tropfen H_2SO_4 angesäuert. Blindversuche bewiesen, daß dadurch kein Fehler gegeben war, da in einer mit Stärkelösung versetzten sauren KJ-Lösung eine wahrnehmbare Blaufärbung erst nach einigen Stunden eintrat.

Da es sich gezeigt hatte, daß die Asbestschicht sich nach einigen Bestimmungen durch das wiederholte Glühen und nachherige Befeuchten oft etwas lockerte und daher die Gefahr des Durchgehens des Niederschlages durch die Filterschicht gegeben war, wurde es vorgezogen, nicht mehr dieselbe Asbestfilterschicht für mehrere Bestimmungen zu verwenden, sondern diese vor jeder Filtration neu anzufertigen, und zwar nicht auf die gewöhnliche Art durch Einstopfen von trockenem Asbest und nachherigem Ausfüllen der Zwischenräume zwischen den einzelnen Fasern durch eine dünne wässerige Suspension von feinem Asbest, wie dies bei den früheren Versuchen ganz analog der Füllung des Halogenfilterröhrchens geschehen war, sondern derart, daß zur Füllung nur mehr im Wasser suspendierter Asbest verwendet wurde. Es mußte jedoch vermieden werden, daß sich die kapillare Stelle am Ende des erweiterten Teiles des Destillationsfilterröhrchens mit Asbest verstopfte, da dies regelmäßig eine sehr beträchtliche Verzögerung der Filtration mit sich brachte. Zu diesem Zwecke wurde zuerst in das aufrechtstehende Röhrchen eine Porzellanperle eingebracht, so daß diese auf die Verengung zu liegen kam (Fig. 5 a). Dann wurde, ohne dabei zu saugen, ganz wenig aufgeschlämmter Asbest eingegossen und das Wasser durchtropfen gelassen. War dies geschehen, so wurde nun der Asbest leicht festgesaugt und nun in kleineren Partien und unter dauerndem schwachen Saugen weiterer aufgeschlämmter Asbest eingetragen, und zwar wurde die nächstfolgende Partie immer erst dann zugefügt, wenn alles Wasser der vorhergehenden völlig durchgetropft war. Dies wurde so lange wiederholt, bis die

Asbestschicht im Röhrchen so hoch war, daß sie die Porzellankugel zirka 2 bis 3 mm hoch bedeckte (Fig. 5 b). Die so hergestellte Filterschicht war tadellos dicht und vollkommen der Wand anliegend und hatte, da sie nur für eine einzige Bestimmung berechnet war, infolge ihrer geringeren Schichtdicke den Vorteil, eine rasche Filtration zu ermöglichen. Nach dem Waschen mit einigen Kubikzentimetern Chromschwefelsäure und Wasser durch mehrmaliges Auffüllen bis zum Rande des Filterröhrchens war dieses nun zur Filtration bereit. Nach jeder beendeten Bestimmung wurde die Asbestschicht mit Hilfe eines in das Ende eines dünnen Glasstabes eingeschmolzenen Drahthäkchens entfernt, die Porzellankugel aus dem Filterröhrchen herausgenommen, dieses mit etwas HCl und dann mit Wasser gewaschen, nun die Porzellankugel wieder eingelegt und auf die oben beschriebene Art die Filterschicht für die nächste Bestimmung hergestellt.

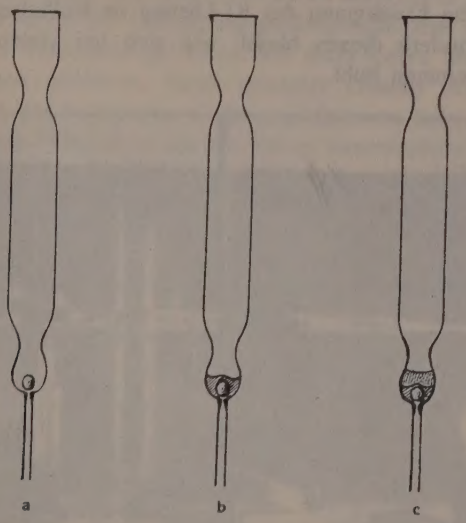
Resultate.

Je 1,50 ccm $Bi(NO_3)_3$ entsprachen:

6,60 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 1,371 mg Bi Δ = − 0,007 mg Bi
6,62 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 1,375 mg Bi Δ = − 0,003 mg Bi
6,61 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung = 1,373 mg Bi Δ = − 0,005 mg Bi

Dem theoretischen Wert bis auf ganz geringe Abweichungen, die zum Teil noch innerhalb der erlaubten Analysenfehlergrenzen liegen, nahe kommt man durch einige weitere Verbesserungen dieser Methode. Es erwies sich nämlich als von Vorteil, zur besseren Zersetzung des Niederschlages von BiOJ eine möglichst große Oberfläche zu erzielen. Bei alleiniger Anwendung der oben beschriebenen Asbestfilterschicht war der gesamte Niederschlag auf der relativ kleinen Oberfläche des Fillers gesammelt. Dementsprechend war seine Schichthöhe eine größere, die Möglichkeit also gegeben, daß geringste Anteile Jod am Entweichen gehindert waren. Eine beträchtliche Vergrößerung der Oberfläche läßt sich nun dadurch erreichen, daß vor der Filtration auf die Filterschicht aus Asbest eine Schicht mittelfeinen Quarzsandes gebracht wird. (Quarzpulver wird durch ein 1-qmm-Sieb geworfen und dann von den feinsten Anteilen durch Schlämmen mit Wasser getrennt.) Die Herstellung dieser letzteren erfolgt zweckmäßigerweise derart, daß man nach der Bereitung der Asbestschicht nach dem Abtropfen der letzten Flüssigkeitsanteile das Saugen unterbricht, das Röhrchen nun bis zum obersten Rand voll mit Wasser füllt und nun mittels eines flachgedrückten Glasstabes den angefeuchteten

Quarzsand partienweise in das Röhrchen einträgt, bis er über dem Asbest eine Schicht von zirka 4 bis 5 mm bildet. (Figur 5 c.) Nun wird abgesaugt, das Röhrchen mit etwas Chromschwefelsäure und



cca. $^1/_2$ der nat. Größe.

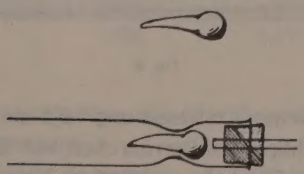


Fig. 5.

dann mehrmals mit Wasser gewaschen, der Niederschlag von BiOJ nun auf die gewöhnliche Weise filtriert, getrocknet und im Sauerstoffstrom zersetzt. Außer durch die Vergrößerung der Oberfläche wirkt das Quarzpulver auch noch in anderer Weise vorteilhaft. Infolge seiner sauren Natur bildet es mit dem Bi_2O_3 bei heller Rotglut ein farbloses bis schwachgelbes Silikat, wodurch alle eventuellen Reste von zurückgehaltenem Jod in Freiheit gesetzt werden. Diese Temperatur ist mittels eines Teclu-Brenners leicht zu erreichen. Es wird daher bei der Zersetzung die Stelle, an der sich innen Asbest und Quarzschicht befinden, nach vorhergehender langsam ansteigender Erwärmung, wobei stufenweise die Haupt-

menge Jod frei wird, schließlich durch drei Minuten mit der vollen rauschenden Flamme geglüht, um völlige Zerlegung auch der sich in der Mitte der Schicht befindlichen Niederschlagsteilchen zu erreichen. Eine Erwärmung der KJ-Lösung im Kölbchen tritt dabei nicht ein, sondern dieses bleibt, wie sich bei vielen Versuchen zeigte, vollkommen kühl.

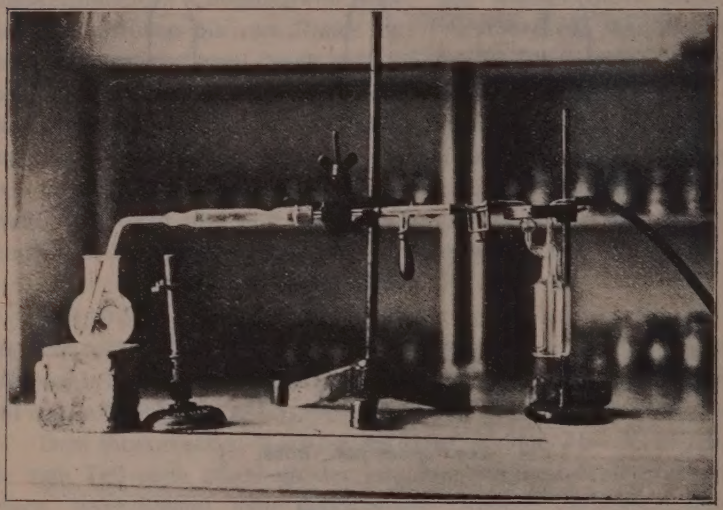


Fig. 6.

Eine weitere kleine Verbesserung läßt sich dadurch erzielen, daß man in das Destillationsfilterröhrchen vor dem Freimachen des Jods ein aus einem Glasrohr geformtes Verschlußstück einsetzt, dessen Weite im oberen kugeligen Teil etwas größer als der innere Durchmesser der obersten Verengung des Filterröhrchens ist, so daß es auf dieser leicht aufsitzt, ohne jedoch einen vollkommenen Abschluß zu bilden, sondern den während der Zersetzung durchgeleiteten Sauerstoff leicht passieren läßt (Figur 5 d). Dadurch wird nämlich an dieser Stelle eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes erzielt und ein weiteres Zurücksteigen geringer Mengen Jod, die bei der Zersetzung manchmal in den Raum vor der Filterschicht gelangen, unmöglich gemacht. Nach erfolgter Zerlegung wird nun mit kleiner, entleuchteter Flamme der Teil des Filterröhrchens zwischen Filterschicht und vorderer Verengung etwas erwärmt und durch einen etwas verstärkten Sauer-

stoffstrom (jedoch nicht über 2 Blasen pro Sekunde in der Waschflasche) die geringen Anteile Jod aus dem vorderen Teil des Röhrchens verdrängt. Nun wird noch durch schwaches Erhitzen das an der Wand hinter der Verengung niedergeschlagene Jod bis unter das Knie des Röhrchens getrieben und dann dieses im Sauerstoffstrom erkalten gelassen. Nach erfolgter Lösung der im abgebogenen Teil des Röhrchens niedergeschlagenen Jodmengen durch Aufsaugen von Flüssigkeit auf die früher beschriebene Weise wird die das gesamte Jod enthaltende KJ-Lösung mit einigen Tropfen H_2SO_4 angesäuert und titriert.

Resultate.

Je 1,50 ccm $Bi(NO_3)_3$-Lösung entsprachen:

ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$ Lsg.	mg J	mg Bi	△ mg Bi
6,62	0,835	1,375	— 0,003
6,63	0,836	1,377	— 0,001
6,62	0,835	1,375	— 0,003
6,63	0,836	1,377	— 0,001
6,62	0,835	1,375	— 0,003
6,64	0,837	1,379	+ 0,001
6,62	0,835	1,375	— 0,003
6,63	0,836	1,377	— 0,001

Die Resultate zeigen also mit dem theoretischen Wert befriedigende Uebereinstimmung.

Nach der erfolgten Zersetzung wird Quarzpulver, Asbest und Porzellankugel aus dem Röhrchen entfernt, dieses mit HCl und Wasser gewaschen und dann auf die früher beschriebene Weise die Füllung für die nächste Bestimmung vorgenommen.

Was die Titration des Jods mit n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung betrifft, so wird diese in der Weise vorgenommen, daß man erst die Hauptmenge Jod ohne Stärkezusatz titriert, bis nur mehr ganz schwache Gelbfärbung vorhanden ist, nun erst einige Kubikzentimeter Stärkelösung zusetzt und langsam zu Ende titriert, bis die Färbung völlig verschwindet. Zweckmäßig ist es, auf weißer Unterlage zu titrieren und neben den Kolben mit der Probe einen gleichgroßen mit der gleichen Menge destillierten Wassers zu stellen, um durch Vergleichen entscheiden zu können, ob noch schwache Färbung vor-

handen ist, oder ob bereits der Endpunkt erreicht wurde. Der Umschlagspunkt ist besonders bei künstlicher Beleuchtung deutlich erkennbar. Da Titerstellung und Titration auf dieselbe Weise erfolgen, ist dadurch eine weitgehende Kompensation aller eventueller Titrationsfehler gegeben.

Bei einer nach 14 Tagen vorgenommenen Nachprüfung des Titers der n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung zeigte sich dieser als praktisch unverändert. Zur Nachprüfung wurden 285.250 mg = 0,2853 g KJO_3 in einem Liter destillierten und ausgekochten Wasser gelöst und von dieser Lösung je 1 ccm zur Titerstellung verwendet.

Die Resultate waren:

1 ccm KJO_3-Lösung 8,03, 8,05, 8.04 ccm n/1000 $Na_2S_2O_3$-Lösung. Daher der Titer der $Na_2S_2O_3$-Lösung = 0,1262 mg J/ccm (gegen 0,1261 mg J bei der früheren Titerstellung).

Auf diese Weise ist es also möglich, die Mikrobestimmung des Bi auf maßanalytischem Weg ohne Benützung einer Mikrowage durchzuführen, da die Einwage von 0,2 bis 0,3 g KJO_3, die zur Titerstellung nötig ist, auch genügend genau auf einer gewöhnlichen Analysenwage abgewogen werden kann. Zur Abmessung des einen Kubikzentimeters kann zweckmäßigerweise die Auswaschpipette nach Pregl verwendet werden, die ein sehr genaues Arbeiten verbürgt.

Zusammenfassung.

1. Die mikroanalytische Methode der Fällung und Wägung des Wismuts als BiOJ erwies sich als sehr gut brauchbar, da sie bei Einhaltung einer bestimmten Säurekonzentration vollkommen richtige Werte gibt.

2. Zur maßanalytischen Bestimmung geringer Mengen Bi ließ sich die Methode, das Wismut als BiOJ abzuscheiden, aus diesem das Jod durch Glühen im O_2-Strom freizumachen und dieses zu titrieren, mit gutem Erfolge verwenden, wie die in der Tabelle angeführten Werte zeigen.

Es erscheint uns als angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle dem Vorstand des Institutes für analytische Chemie, Herrn Prof. L. Moser, für die stete Förderung unserer Arbeiten besten Dank zu sagen.

Eigentümer und Herausgeber: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19, und Privatdozent Dr. Robert Strebinger, Wien, IV. Rainergasse 27. Verantw. Redakteur: Ing. J. Hellmann, Wien, XIX. Eroicagasse 19. — Druck: G. Davis & Co., Wien, IX. Pramergasse 28. — Kommissionsverlag: W. Müller, Buchhandlung, Wien, VII. Stiftgasse 21.